P. JULIUS

FARBSTOFFE

and to holders of second class stock, any work belonging to the SECOND CLASS, subject to the following regulations:

Section 1.—No individual shall be permitted to have more than *two books* out at one time, without a written permission, signed by at least two members of the Library Committe; nor shall a book be kept out more than TWO WEEKS; but if no one has applied for it, the former borrower may renew the loan. Should any person have applied for it, the latter shall have the preference.

Section 2.—A FINE OF TEN CENTS PER WEEK shall be exacted for the detention of a book beyond the limited time; and if a book be not returned within three months it shall be deemed lost, and the borrower shall, in addition to his fines, forfeit its value.

Section 3.—Should any book be returned injured, the borrower shall pay for the injury, or replace the book, as the Library Committee may direct; and if one or more books, belonging to a set or sets, be lost, the borrower shall replace them or make full restitution.

ARTICLE VII.—Any person removing from the Hall, without permission from the proper authorities, any book, newspaper or other property in charge of the Library Committee, shall be reported to the Committee, who may inflict any fine not exceeding twenty-five dollars.

ARTICLE VIII.—No member or holder of second class stock, whose annual contribution for the current year shall be unpaid or who is in arrears for fines, shall be entitled to the privileges of the Library or Reading Room.

ARTICLE IX.—If any member or holder of second class stock, shall refuse or neglect to comply with the foregoing rules, it shall be the duty of the Secretary to report him to the Committee on the Library.

ARTICLE X.—Any Member or holder of second class stock, detected in mutilating the newspapers, pamphlets or books belonging to the Institute shall be deprived of his right of membership, and the name of the offender shall be made public.



Die
künstlichen organischen Farbstoffe.

Unter Zugrundelegung

von sechs Vorlesungen,

gehalten von

Prof. Dr. E. Noelting,
Director der „École de chimie“ in Mülhausen

bearbeitet

von

Dr. Paul Julius.

BERLIN 1887.
R. Gaertner's Verlagsbuchhandlung
Hermann Heyfelder.
SW. Schönebergerstrasse 26.



Vorwort.

Die Grundlage dieses kleinen Werkes bilden sechs Vorlesungen, die Prof. E. Nölting an der „École de chimie" in Mülhausen im vergangenen Jahre gehalten hat, und welche, von F. Binder redigirt, in einer Reihe von Fortsetzungen im „Moniteur scientifique" erschienen sind.

Der in diesen Vorlesungen eingeschlagene deductive Gang wurde auch in dem vorliegenden, für weitere Kreise bestimmten Buche beibehalten; gelingt es doch auf diese Weise am leichtesten, sich über das ausgedehnte und in manchen Theilen ziemlich verwickelte Gebiet der künstlichen Farbstoffe einen klaren Ueberblick zu verschaffen.

Dem Capitel „Azofarbstoffe" wurde bei dem Reichthum dieser Klasse an einzelnen Individuen eine Uebersicht der wichtigsten derselben beigefügt. Etwas ausführlicher wurde das Capitel „Chinolinfarbstoffe und künstliche Alkaloïde" gehalten. Was die letzteren anbelangt, so werden die Aufmerksamkeit, welche sich in neuester Zeit allgemein gerade dieser Klasse von Körpern zuwendet, und der Umstand, dass die Herstellung derselben mit der Farbenfabrikation innig verknüpft ist, diese Ausführlichkeit rechtfertigen. Auch den „Azinen" ist ein

grösserer Platz eingeräumt worden, da ich dem Umstande Rechnung tragen wollte, dass die jüngsten auch in practischer Beziehung viel verheissenden Forschungsergebnisse hierüber, bisher noch nicht zusammengestellt wurden.

Eine angenehme Pflicht ist es mir vor Allem Herrn Prof. Nölting und Herrn Dr. O. N. Witt, dann aber auch Herrn Dr. Emil Jacobsen für die vielfache Unterstützung zu danken, welche sie mir bei dieser Arbeit in der liebenswürdigsten Weise haben zu Theil werden lassen.

Berlin, 1. Mai 1887.

Dr. Paul Julius.

Inhalts-Verzeichniss.



Einleitung.

Die Epoche der Herstellung künstlicher, organischer Farbstoffe beginnt erst in der Mitte unseres Jahrhunderts mit der Entdeckung des Mauveïns durch Perkin. Wenn auch dieser Farbstoff der erste war, der fabrikmässig dargestellt wurde, so trat er doch bald in den Hintergrund, als Verguin in Lyon die Darstellung des Fuchsins im Grossen begann.

Es währte nicht lange, so erkannte man, dass das Fuchsin zum Ausgangspunkt für eine Reihe von Farbstoffen werden musste. Mit Anilin in geeignetem Verhältniss erhitzt, lieferte es ein Violett, mit einem Ueberschuss von Anilin, und bei längerem Erhitzen entstand daraus das Bleu de Lyon, das 1860 Girard und de Laire zuerst darstellten, und 1862 erhielt Hofmann durch Erhitzen von Fuchsin mit Jodmethyl den Farbstoff, der nach ihm Hofmann's Violett genannt wurde.

Bei der Fabrikation des Violetts beobachtete man, dass als Nebenproduct ein grüner Farbstoff auftrat. Hofmann und Girard zeigten, dass er durch einen Ueberschuss von Jodmethyl aus dem Violett entsteht, und schon kurze Zeit darauf wurde seine Fabrikation in die Industrie eingeführt. Durch das Hofmann'sche Grün wurde ein Farbstoff verdrängt, den 1862 ein Färber der Fabrik Usèbe, Cherpin dargestellt hatte; ein Farbstoff, der unter dem Namen Aldehydgrün patentirt, vielfach Verwendung in der Färberei gefunden hatte.

Die Jahre, die nun folgen, sind überaus reich an Entdeckungen.

Schon 1861 hatte Lauth beobachtet, dass das Methylanilin bei der Oxydation ein Violett liefert. Nach einer Reihe von Misserfolgen, deren Ursache die noch mangelhaft ausgebildete Darstellung des Dimethylanilins war, wurde schliesslich gegen Ende des Jahres 1866 die Fabrikation im Grossen begonnen.

1863 entdeckte Lightfoot das Anilinschwarz, 1864 erschien das Braun aus Metaphenylendiamin von Griess und Caro bearbeitet, 1869 nahm Perkin das Studium eines Körpers wieder auf, den schon viele Jahre früher sowohl er selbst, als auch Willm unabhängig von ihm beobachtet hatte, und brachte denselben unter dem Namen Safranin in den Handel. Er stellte ihn durch Oxydation des Mauveïns dar; seither erhielt man ihn einfacher und weit billiger durch gleichzeitige Oxydation von Paradiaminen und primären Aminen. In demselben Jahre gelang Gräbe und Liebermann die theoretisch und practisch so wichtige Synthese des Alizarins.

Von hier an bis zum Jahre 1874 ist in Bezug auf die Entdeckung neuer Farbstoffe ein Stillstand bemerkbar. Erst 1874 entdeckte Caro, gestützt auf die Arbeiten von Bayer über die Condensation der Phenole mit Phtalsäureanhydrid, das Eosin.

Im Jahre 1876 beginnt Witt mit dem von ihm und Caro gleichzeitig entdeckten Chrysoidin, die Fabrikation von Azofarbstoffen mit Hülfe von Diazoverbindungen; und noch im gleichen Jahre schliessen sich dem Chrysoidin die Derivate der Diazobenzolsulfosäuren an, von denen die vom Resorcin und Diphenylamin abstammenden zuerst von Williams, Thomas und Dower, die vom β-Naphtol sich ableitenden aber zuerst von A. Poirrier fabrikmässig dargestellt wurden. An diese ersten, gelb und orange gefärbten Azofarbstoffe schloss sich bald die lange Reihe der rothen Azokörper, von denen das von der Badischen Anilin- und Sodafabrik (Caro) hergestellte Echtroth und die von Baum in der Höchster Fabrik entdeckten Ponceaux als wichtigste Repräsentanten erwähnt sein mögen.

1877 veröffentlichte Döbner seine Arbeiten über das Malachitgrün, das er durch Einwirkung von Benzotrichlorid auf Dimethylanilin darstellte, und kurz vorher hatte O. Fischer aus Benzaldehyd, Dimethylanilin und Chlorzink das Bittermandelölgrün erhalten. Durch dieses gelangte man zu Rosanilinderivaten und sogar zu einer vollständigen Synthese des Rosanilins.

Endlich gelang 1879 Bayer die Synthese des Indigos. Trotz der freudigen Aufnahme, die diese Entdeckung bei den Industriellen gefunden hat, ist doch der künstliche Indigo bis heute nicht im Stande mit dem natürlichen zu concurriren; die Wahrscheinlichkeit, dass dies je erreicht werden wird, ist eine sehr geringe.

I. Capitel.

Der Steinkohlentheer. — Der Kohlenstoff. — Constitution des Benzols und seiner Derivate, Ortho-, Meta- und Para-Derivate. — Polysubstitutionsproducte. — Metamerie. — Constitution des Naphtalins und seiner Derivate. — Anthracen und Phenanthren.

Alle künstlichen organischen Farbstoffe sind, mit Ausnahme einiger weniger, die aus Stoffen des Pflanzenreichs dargestellt werden, Derivate des Steinkohlentheers.

Die Beobachtung, dass bei der trockenen Destillation der Steinkohlen Theer entsteht, wurde schon gegen Ende des 17. Jahrhunderts von dem deutschen Chemiker Johann Joachim Becher gemacht; weit später erst wurde erkannt, dass dabei zugleich ein brennbares Gas entsteht. Als im Jahre 1814 zum ersten Mal ein ganzer Stadttheil Londons (das Kirchspiel St. Margaret) mit Gas beleuchtet wurde, und kurz darauf verschiedene andere Städte des Continents die Gasbeleuchtung einführten, wurde der Theer bald ein äusserst lästiges Nebenproduct, das fast nutzlos Cisternen und Reservoirs der Gasanstalten füllte. Erst mit der Entdeckung der Anilinfarbstoffe wurde er als Ausgangspunkt einer neuen Industrie, ein gesuchter und hochbezahlter Artikel.

Der Steinkohlentheer ist ein Gemisch sehr vieler Körper, von denen bis jetzt mehr als hundert bekannt sind. Die wichtigsten darunter sind

das Benzol $C_6 H_6$
das Toluol $C_6 H_5 CH_3$
die Xylole $C_6 H_4 (CH_3)_2$
und die Cumole $C_6 H_3 (CH_3)_3$.

Die Abscheidung derselben geschieht durch fractionnirte Destillation und finden sich die genannten Kohlenwasserstoffe

in den bis 180⁰ übergehenden Antheilen. Zwischen 180⁰ und 250⁰ destillirt

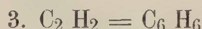
das Naphtalin $C_{10} H_8$

über und in den letzten Antheilen der Destillation findet sich

das Anthracen $C_{14} H_{10}$,

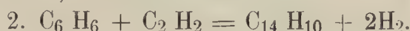
dessen Siedepunkt bei 360⁰ liegt, ferner dessen Isomeres, das Phenanthren und ein Kohlenwasserstoff von der Formel $C_{18} H_{12}$, das Chrysen. Von den übrigen Bestandtheilen des Theers sind das Phenol $C_6 H_5 OH$, die Kresole $C_6 H_4 (OH) CH_3$, das Pyridin $C_5 H_5 N$, das Chinolin $C_9 H_7 N$ und das Chinaldin (Methylchinolin) $C_{10} H_9 N$ zu erwähnen; die beiden zuletztgenannten Körper kommen nur in verhältnissmässig geringen Mengen im Theer vor und werden vortheilhafter auf synthetischem Wege dargestellt.

Es ist mit ziemlicher Sicherheit anzunehmen, dass die angeführten Verbindungen, bei der Destillation der Steinkohle, durch Condensation von zuerst sich bildenden Methanderivaten entstehen. Hierfür spricht auch die Thatsache, dass es Berthelot gelang, durch Erhitzen von Acetylen auf hohe Temperatur Benzol darzustellen:



$$3.\ C_2 H_2 = C_6 H_6$$

und beispielsweise aus einem Molecül Acetylen und zwei Molecülen Benzol, Anthracen zu erhalten:



$$2.\ C_6 H_6 + C_2 H_2 = C_{14} H_{10} + 2H_2.$$

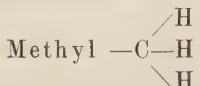
Um die aus dem Theer abgeschiedenen Kohlenwasserstoffe in Farbstoffe überzuführen, müssen aus denselben zunächst Zwischenproducte dargestellt werden, die erst bei weiterer Behandlung Farbstoffe liefern. Man erhält so aus dem Benzol das Nitrobenzol, das Anilin, das Resorcin etc.; aus dem Naphtalin die Naphtole, Naphtylamine und die Phtalsäure, aus dem Anthracen das Anthrachinon.

Um die Eigenschaften der Zwischenproducte und der Farbstoffe zu verstehen, ist es nothwendig, sich von der Constitution des Benzols und seiner einfachsten Derivate bestimmte Vorstellungen zu machen.

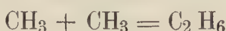
Das Kohlenstoffatom ist vierwerthig, das heisst es verbindet sich mit vier Atomen Wasserstoff oder mit vier Atomen jener Me-

talloïde, die einem Wasserstoffatome äquivalent sind, wie z. B. Chlor, Brom, Jod etc. So entsteht der einfachste Kohlenwasserstoff CH_4. das Methan. Statt mit vier einwerthigen Atomen kann sich das Kohlenstoffatom aber auch mit zwei zweiwerthigen Atomen vereinigen. Dies ist der Fall bei der Kohlensäure CO_2 und beim Schwefelkohlenstoff CS_2. Vereinigt sich endlich ein Atom Kohlenstoff mit einem dreiwerthigen Elemente, wie z. B. im Cyan mit Stickstoff, so bleibt eine Valenz frei ($C \equiv N$) —; man nennt eine solche Atomgruppe, die wegen ihrer freien Valenz nicht als solche bestehen kann, ein Radikal oder einen Rest, und unterscheidet je nach der Zahl der freien Affinitäten ein-, zwei- und dreiwerthige Radikale.

Anstatt sich mit fremden Atomen zu verbinden, können sich die Kohlenstoffatome auch untereinander absättigen. Wird im Methan oder Grubengas CH_4 ein Wasserstoff weggenommen, so entsteht das einwerthige Radikal



Verbinden sich nun zwei derartige Gruppen unter einander, so entsteht ein neuer Kohlenwasserstoff:



$$CH_3 + CH_3 = C_2 H_6$$

das Äthan, dessen beide Kohlenstoffatome durch eine Valenz verknüpft sind. Es können nun ferner zwei Kohlenstoffatome durch zwei und durch drei Affinitäten verbunden sein; dies ist der Fall beim

Äthylen $CH_2 = CH_2 = C_2 H_4$



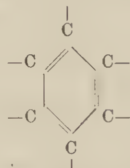
und beim Acetylen $CH \equiv CH = C_2 H_2$.

Sind endlich zwei Kohlenstoffatome mit vier, also allen ihren Valenzen gegenseitig abgesättigt, so entsteht ein Molecül Kohlenstoff C ≣ C.*)

Im Benzol $C_6 H_6$ sind sechsmal vier, also 24 Valenzen vorhanden, von denen 6 durch Wasserstoff abgesättigt sind, während 18 sich gegenseitig verbinden.

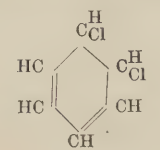
*) Die Formel C_2 dürfte dem Kohlenstoffmolecül nur in Dampfform zukommen, während das Moleculargewicht des festen Kohlenstoffs im Diamant, Russ oder Graphit wahrscheinlich ein weit höheres sein wird.

Im Jahre 1865 stellte nun August Kekulé zur Aufklärung der Constitution des Benzols eine Hypothese auf, nach welcher die rationelle Formel desselben durch ein Sechseck dargestellt wird, in dem die einzelnen Kohlenstoffatome abwechselnd durch eine und zwei Valenzen verbunden sind.

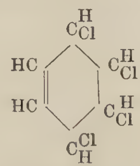


Mit jedem Atom Kohlenstoff ist im Benzol ein Atom Wasserstoff verknüpft. Durch Substitution des Wasserstoffs durch andere Atome oder Atomgruppen entstehen die zahllosen Derivate des Benzols, die aromatischen Verbindungen.

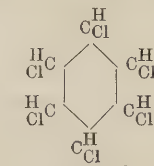
Alle Eigenschaften dieser Verbindungen werden nun durch die Kekulé'sche Benzolformel auf das einfachste erklärt, weshalb dieselbe auch allgemein angenommen ist. Von denjenigen Thatsachen, welche die Benzolformel bestätigten, sollen hier die zwei wichtigsten angeführt werden. Es ist dies die Eigenschaft des Benzols mit zwei, vier und sechs Atomen Chlor, Brom oder Wasserstoff Additionsproducte zu bilden; hierbei findet einfach Lösung der doppelten Bindungen statt.



$C_6H_6Cl_2$
Benzoldichlorid.



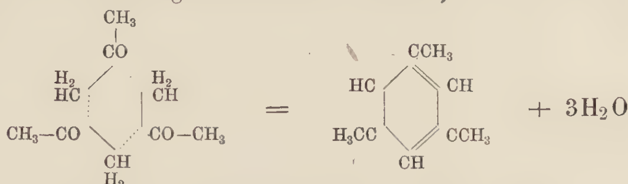
$C_6H_6Cl_4$
Benzoltetrachlorid.



$C_6H_6Cl_6$
Benzolhexachlorid.

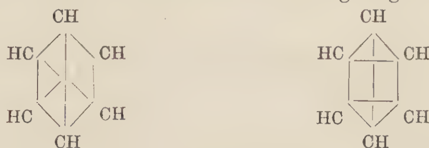
Eine zweite Erscheinung, die sich auf die einfachste Weise durch die Annahme der Kekulé'schen Formel erklären lässt, ist die Synthese des Mesitylens oder symmetrischen Trimethylbenzols $C_6H_3(CH_3)_3$, das aus drei

Molecülen Aceton $CO(CH_3)_2$ unter Austritt von drei Molecülen Wasser in der folgenden Weise entsteht:*)



Aus diesem Schema geht hervor, dass überall dort, wo zwei Atome Wasserstoff und ein Atom Sauerstoff austraten, je zwei Valenzen in Freiheit gesetzt wurden, die sich unter einander abgesättigt, und dadurch die Bildung einer geschlossenen Kette veranlasst haben.

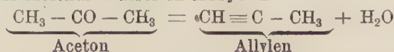
Ausser der Kekulé'schen Formel wurden für das Benzol noch zwei andere aufgestellt. In diesen beiden ist jedes Kohlenstoffatom mit drei anderen verbunden, so zwar, dass es im Benzol dann neun einfache Bindungen giebt.



Zu Gunsten dieser beiden Formeln hat man die calorimetrischen Bestimmungen Thomsons angeführt, die für das Benzol neun einfache Bindungen ergeben, während ein Körper mit drei doppelten Bindungen eine geringere als die gefundene Verbrennungswärme haben müsste. Trotzdem wird die Formel mit drei doppelten Bindungen allgemein diesen beiden, die doch auch nur auf der Annahme eines Sechsecks beruhen, vorgezogen.

Unter der grossen Zahl der organischen Verbindungen finden sich viele, die obwohl ihren Eigenschaften nach ver-

*) Bei dieser Synthese des Mesitylens wird das Aceton zunächst unter Austritt von einem Molekül Wasser in Allylen



$$\underbrace{CH_3 - CO - CH_3}_{\text{Aceton}} = \underbrace{CH \equiv C - CH_3}_{\text{Allylen}} + H_2O$$

verwandelt, von dem sich erst je drei Moleküle zu einem Molekül Trimethylbenzol umlagern; es ist dies durch die directe Synthese des letzteren aus Allylen nachgewiesen, die Fittig und Schrohe (1875) durchgeführt haben.

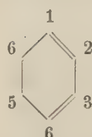
schieden, doch gleiche procentische Zusammensetzung haben; man nennt dieselben isomere Körper und bezeichnet diese Erscheinung als Isomerie.

Die Isomerie der Benzolderivate beruht auf der relativen Stellung, welche die substituirenden Elemente oder Atomgruppen im Benzolkern einnehmen einerseits, und auf der Isomerie der substituirenden Gruppen als solche andererseits.

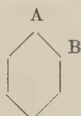
Wie aus der Betrachtung der Benzolformel hervorgeht, und aus allen bis jetzt bekannten Thatsachen mit Sicherheit festgestellt ist, so ist die Structur des Benzols eine symmetrische, das heisst die sechs freien Valenzen des Benzolkernes sind vollkommen gleichwerthig. Ersetzt man daher im Benzol ein Atom Wasserstoff durch ein Atom eines einwerthigen Elementes, so existirt dieses Monosubstitutionsderivat nur in einer Modification. Es giebt nur ein Monochlorbenzol, Mononitrobenzol, Monoamidobenzol etc.

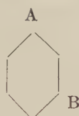
Diese Gleichwerthigkeit der sechs Valenzen des Benzolkernes ergiebt sich auch noch auf andere Weise. Man hat an vier verschiedenen Stellen des Benzols ein Wasserstoffatom durch die Hydroxylgruppe OH ersetzt, stets ist man aber zu ein und demselben Phenol $C_6 H_5 OH$ gelangt.

Man hat aber ferner auch nachgewiesen, dass sich gegenüber einem substituirten Wasserstoffatom, zwei andere Paare von Wasserstoffatomen symmetrisch verhalten. Bezeichnet man



(wie dies üblich) die Atome des Benzolkernes mit Zahlen, so sind einerseits die Stellungen 1 . 2 und 1 . 6, andererseits die Stellungen 1 . 3 und 1 . 5 identisch. Ein Disubstitutionsderivat des Benzols kann daher nur in drei Modificationen vorkommen, die die nachstehenden Structurformeln besitzen







In der That hat die Erfahrung gelehrt, dass man von Disubstitutionsproducten drei, aber niemals mehr, isomere

Modificationen darstellen kann; man kennt drei Dioxybenzole, Bromnitrobenzole, Oxybenzoësäuren etc.

Bei normalen Reactionen erfolgt nie eine Veränderung in der Stellung der substituirenden Atome, das heisst: irgend eine der drei möglichen Modificationen eines Disubstitutionsproductes liefert bei einer erfolgten Umwandlung stets dieselbe Modification des neuen Derivates. Wird z. B. ein Dinitrobenzol, dessen Nitrogruppen an den Stellen A und B des ersten der drei aufgeführten Schemata stehen, reducirt, so entsteht ein Diamidobenzol, dessen Amidogruppen genau denselben Platz einnehmen, wie vorher die Nitrogruppen.

Daraus folgt, dass es drei Reihen isomerer Disubstitutionsproducte giebt, welche man als Ortho-, Meta- und Para-Reihe bezeichnet.

Die Orthoderivate entsprechen der Phtalsäure; das heisst: sie können entweder auf diese zurückgeführt oder aus ihr dargestellt werden.

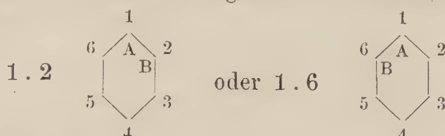
Die Paraderivate entsprechen in gleicher Weise der Terephtalsäure während die Metaderivate mit der Isophtalsäure correspondiren.

Um ein Bisubstitutionsderivat in eine der isomeren Gruppen einzureihen, führt man es auf eine der drei genannten Typen zurück, und ist man dadurch im Stande, festzustellen, an welchen Ort ein substituirendes Atom in das Benzol eintritt.

Wenn hier und auch später von Ort oder Stellung der Atome die Rede ist, so darf darunter nicht etwa die Stellung der Atome im Raume verstanden werden, ebenso wenig, wie man sich denken dürfte, das Molecül des Benzols hätte die Form eines Sechsecks. Man bedient sich hier nur eines figürlichen und mnemotechnischen Hülfsmittels um sich rasch klar zu legen, wie die Kohlenstoffatome sowohl unter einander, als auch mit den Wasserstoffatomen oder den dieselben vertretenden Atomgruppen verknüpft sind.

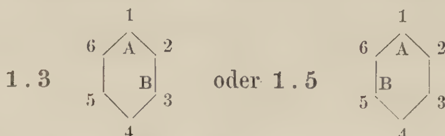
Bei den Orthoderivaten sind die substituirenden Atome

mit zwei Kohlenstoffatomen verknüpft, die untereinander direct vereinigt sind. Dies wird ausgedrückt durch das Symbol

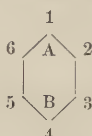


da diese beiden nach den Gesetzen der Symmetrie identisch sind.

In den Metaderviaten sind die beiden Kohlenstoffatome, an denen die Substituenten sitzen, durch ein drittes verbunden.

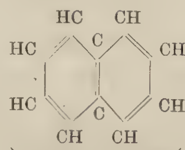


In den Paraderivaten endlich sind die beiden substituirten Kohlenstoffatome durch zwei andere verbunden.

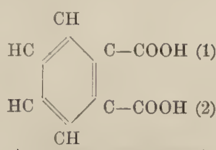


Die Constitution der erwähnten drei Phtalsäuren ist nun auf folgende Weise festgestellt worden.

Die Phtalsäure oder Ortho-Phtalsäure wurde durch Oxydation des Naphtalins erhalten und da nach Gräbe die Constitution dieses Kohlenwasserstoffs die folgende ist (siehe p. 14), so können in dem Oxydationsproduct desselben die beiden Carboxylgruppen nur in der Stellung 1 . 2 sein.



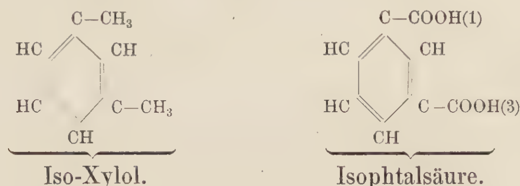
Naphtalin C_{10} H_8



Orthophtalsäure.

Die Isophtalsäure oder Meta-Phtalsäure derivirt vom Mesitylen, dessen Constitution, wie wir oben gesehen haben, eine symmetrische ist, da es durch Condensation von

drei Molecülen Aceton entsteht. Ersetzt man im Mesitylen eine Methylgruppe durch Wasserstoff, so erhält man das Meta- oder Iso-Xylol, dass bei der Oxydation die Isophtalsäure liefert.



Iso-Xylol. Isophtalsäure.

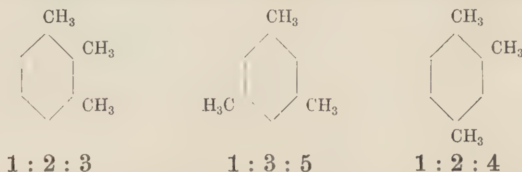
Aus der Betrachtung des Benzolkernes ergiebt sich endlich, dass für die Carboxylgruppen der Terephtalsäure nur die Stellung 1 . 4 übrig bleibt.

C—COOH(1)
HC CH
HC CH
C—COOH(4)

Terephtalsäure

Ausser dieser verhältnissmässig einfachen Methode, sind noch eine Reihe anderer zur Erforschung der Constitution der Disubstitutionsderivate angewandt worden und alle haben das gleiche Resultat ergeben.

Werden im Benzol drei Wasserstoffatome durch fremde Atome oder Atomgruppen ersetzt, so hat man zu unterscheiden, ob diese unter einander gleich oder verschieden sind; ist das erstere der Fall, so giebt es auch hier nur drei Isomere, so haben beispielsweise die drei Cumole folgende Structur:



1 : 2 : 3 — Benachbarte Stellg. 1 : 3 : 5 — Symmetr. Stellg. 1 : 2 : 4 — Asymmetr. Stellg.

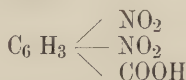
Die Tetrasubstitutionsproducte bilden ebenfalls, unter der Voraussetzung, dass die Substituenten unter einander gleich sind, drei Isomere.

1 : 2 : 3 : 4 Benachbarte Stellung,
1 : 2 : 4 : 5 Symmetrische Stellung,
1 : 2 : 3 : 5 Asymmetrische Stellung.

Die Penta- und Hexasubstitutions-Producte existiren wieder nur in einer Form; man kennt nur ein Pentachlor-, nur ein Hexachlor-Benzol.

Sind die substituirenden Atome oder Gruppen von einander verschieden, so ist die Zahl der möglichen Isomeren oft sehr gross; es ist jedoch leicht, dieselben mittelst des Benzolschemas abzuleiten.

Die Dinitrobenzoësäure

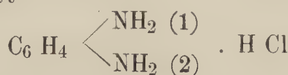


bildet beispielsweise sechs Isomere. Bezeichnet man die Stelle 1 stets als Carboxylgruppe, so sind dieselben:

(1 . 2 . 3), (1 . 2 . 4), (1 . 2 . 5), (1 . 2 . 6), (1 . 3 . 4) und (1 . 3 . 5).

Die einzelnen Isomeren eines Körpers differiren meistens, was ihre chemischen Eigenschaften anbelangt, auf das Auffallendste von einander. Als Beispiel mögen die drei Phenylendiamine angeführt werden.

Durch salpetrige Säure wird das neutrale Orthophenylendiaminchlorhydrat



in Azimidophenylen verwandelt



das Metaphenylendiamin bildet dagegen unter gleichen Umständen einen braunen Azofarbstoff (Bismarckbraun)



und aus dem Paraphenylendiamin entsteht ein Diazonitrat



Weit häufiger noch, wie die Isomerie findet sich bei den organischen Verbindungen die Erscheinung der Metamerie. Dieselbe umfasst Körper, die ganz verschiedenen Klassen angehören, ganz verschiedene Constitution haben und auf ganz verschiedene Weise entstanden sind, die aber dennoch die gleiche empirische

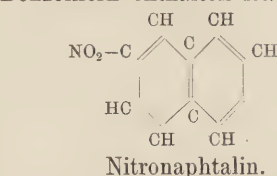
Zusammensetzung haben: So sind z. B. die drei isomeren Chlortoluole $C_6 H_4 \langle {CH_3 \atop Cl}$, metamer mit dem Benzylchlorid $C_6 H_5 CH_2 Cl$, die Kresole $C_6 H_4 \langle {CH_3 \atop OH}$ metamer mit dem Benzylalkohol $C_6 H_5 CH_2 OH$, und dem Anisol $C_6 H_5 O CH_3$.

Besonders unter Polysubstitutionsproducten kann die Zahl der Metamerien eine sehr erhebliche sein.

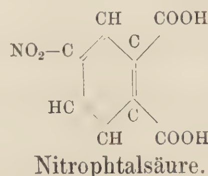
Die jetzt allgemein angenommene Constitutionsformel des Naphtalins wurde zuerst von Erlenmeyer aufgestellt; Hauptbeweise für die Richtigkeit derselben erbrachte Gräbe.

CH CH
HC C CH
HC C CH
CH CH

Derselbe hat auf die einfachste Art nachgewiesen, dass im Naphtalin zwei Benzolkerne vorhanden sind. Behandelt man nämlich das Naphtalin mit Salpetersäure, so entsteht Nitronaphtalin. Oxydirt man dies Nitronaphtalin, so erhält man eine Nitrophtalsäure, wodurch zunächst erwiesen ist, dass im Naphtalin ein Benzolkern enthalten ist.



Nitronaphtalin.



Nitrophtalsäure.

Unterwirft man das Nitronaphtalin der Reduction, so entsteht ein Amidonaphtalin und oxydirt man nun dies, so entsteht nicht, wie zu erwarten wäre, Amidophtalsäure, sondern nur Phtalsäure. Es ist sonach jetzt bei der Oxydation, gerade der, bei der Oxydation des Nitronaphtalins intact gebliebene Benzolkern zerstört worden, und da nun trotzdem wieder Phtalsäure entsteht, muss auch die zweite Hälfte des Naphtalins aus einem Benzolrest bestehen.

Die Zahl der möglichen Isomeren ist beim Naphtalin schon weit bedeutender wie beim Benzol, es giebt schon zwei Monosubstitutionsderivate. Bezeichnet man die einzelnen

Kohlenstoffatome wieder mit Zahlen, so kann ein einwerthiges Atom entweder an die Stelle 1 oder 2 eintreten; aus der Symmetrie des Naphtalinkernes folgt, dass je vier Stellen in demselben gleichwerthig sind; nämlich die Stellen 1, 7, 4, 10 und die Stellen 2, 3, 8, 9. Aus diesem Grunde hat man die ersteren vier auch alle mit dem Buchstaben α, die letzteren mit β bezeichnet und die in verschiedenen Benzolkernen gelegenen Plätze dadurch unterschieden, dass man die in einem von beiden befindlichen Stellen mit α_1 und α_2 und β_1, β_2, die in dem anderen Benzolkern gelegenen dagegen mit α'_1 und α'_2 beziehungsweise β'_1 und β'_2 bezeichnete.

1 7
2 α 6 α 8
β β
β β
3 α 5 α 9
4 10

Man gebraucht häufig jedoch die Bezeichnungen α und β auch von isomeren Naphtalinderivaten, ohne damit etwas anderes als eine Unterscheidung zu beabsichtigen; so z. B. bei den Naphtosulfosäuren etc.*)

Die beiden Monosubstitutionsderivate werden allgemein als α- und als β-Derivat bezeichnet.

Die Zahl der Disubstitutionsderivate beträgt unter der Voraussetzung, dass die eintretenden Atome oder Atomgruppen unter einander gleich sind, zehn. Dieselben sind, wenn die Substitution nur in einem Benzolkern erfolgt ist,

1 . 2, 1 . 3, 1 . 4, 2 . 3,

findet dieselbe in beiden Benzolkernen statt, so hat man:

1 . 7, 1 . 8, 1 . 9, 1 . 10, 2 . 8, 2 . 9.

Zahlreicher werden diese Derivate noch, wenn der eintretenden Gruppen mehr werden, so giebt es 14 Triderivate 22 Tetraderivate des Naphtalins.

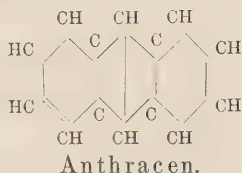
Ähnlich wie im Naphtalin sich zwei Benzolkerne aneinander lagern, können sich auch drei und vier Benzolkerne unter einander verbinden.

Bei der Vereinigung von drei Benzolkernen kann dieselbe

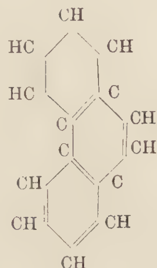
---

*) Diese unglücklich gewählte Benennung giebt zu den grössten Verwickelungen und Unklarheiten Anlass; so heisst beispielsweise die Bayer'sche β-Naphtolmonosulfosäure, die ihrer Constitution nach als eine β-Naphtol-β-monosulfosäure erkannt ist, in der willkürlich gewählten, nur zur Unterscheidung von anderen Isomeren dienenden Nomenclatur: β-Naphtol-α-monosulfosäure.

nach zwei Möglichkeiten hin erfolgen, und in der That entstehen auf diese Weise zwei isomere Kohlenwasserstoffe $C_{14} H_{10}$:



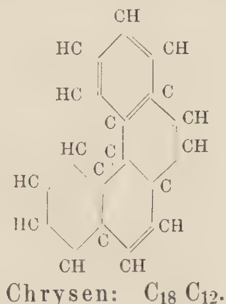
Anthracen.



Phenanthren.

Beide Kohlenwasserstoffe kommen in den hochsiedenden Steinkohlentheerölen vor.

In den höchst siedenden Destillaten des Theeres findet sich endlich auch ein Kohlenwasserstoff, welcher vier Benzolkerne enthält, das Chrysen, dessen Constitution durch die Untersuchungen von Gräbe und Bungener festgestellt worden ist.



Chrysen: $C_{18} C_{12}$.

II. Capitel.

Zwischenproducte der Farbenfabrikation. — Nitrobenzol. — Anilin. — Toluidine. — Benzidin und Diphenylin. — Tolidine. — Dimethylanilin. — Diphenylamin. — α-Nitronaphtalin. — α- und β-Naphtylamin. — Sulfanilsäure. — Naphthionsäure und Naphtalidinsulfosäure. — β-Naphtylaminsulfosäure. — Benzidindisulfosäure. — Benzidinsulfon und Benzidinsulfondisulfosäure. — Benzolmonosulfosäure. Phenol. — Resorcin. — Pyrogallol. — α- und β-Naphtol. — α-Naphtolsulfosäuren. — β-Naphtolsulfosäuren. — Phtalsäure. — Benzylchlorid, Benzalchlorid, Benzotrichlorid. — Benzaldehyd.

Vor der Behandlung der eigentlichen Farbstoffe ist es nöthig die Zwischenproducte zur Herstellung derselben eingehender zu betrachten.

Die Ausgangsmaterialien zur Erzeugung dieser Zwischenproducte sind ausschliesslich Kohlenwasserstoffe des Steinkohlentheers, und die Zwischenproducte selbst entweder Amido-, beziehungsweise Nitroderivate, Hydroxylderivate (Phenole), oder endlich Oxydationsproducte derselben.

Behandelt man das Benzol unter Einhaltung gewisser Vorsichtsmassregeln mit einem Gemisch aus Salpetersäure und Schwefelsäure, so entsteht das Nitrobenzol.

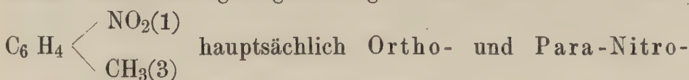


$$\underbrace{C_6 H_6}_{\text{Benzol}} + HNO_3 = \underbrace{C_6 H_5 NO_2}_{\text{Nitrobenzol.}} + H_2 O$$

Dasselbe ist eine gewöhnlich gelbe, in ganz reinem Zustande fast farblose Flüssigkeit, die einen an Bittermandelöl erinnernden Geruch besitzt, und die deshalb auch in der Parfümerie (für gewöhnlichere Artikel) unter der Bezeichnung Mirbanöl oder Mirbanessenz verwendet wird.

Uebereinstimmend mit der Theorie giebt es nur ein Nitrobenzol.

Behandelt man in gleicher Weise das Toluol, so entstehen neben sehr geringen Mengen von Meta-Nitrotoluol



$C_6 H_4 \langle {NO_2(1) \atop CH_3(3)}$ hauptsächlich Ortho- und Para-Nitro-

toluol, von denen das letztere bei gewöhnlicher Temperatur feste Krystalle bildet, während die beiden übrigen dem Nitrobenzol ähnliche Flüssigkeiten sind. Sie bilden zusammen das „technische Nitrotoluol“. Eine Trennung der drei Nitrotoluole wurde bis vor Kurzem im Grossen nie vorgenommen, neuerdings wird damit begonnen, schon das Ortho- und Para-Nitrotoluol zu scheiden.

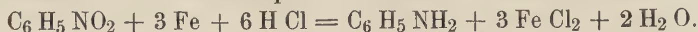
Das Ortho-Nitrotoluol wird zur Herstellung von Tolidin (siehe p. 20) verwandt, das Para-Nitrotoluol kann in eine Monosulfosäure verwandelt werden und dient dann zur Bereitung von Azofarbstoffen.

Die Xylole liefern bei der Behandlung mit Salpetersäure theils feste, theils flüssige Nitroxylole.

Unterwirft man das Nitrobenzol bei Gegenwart einer Säure der Behandlung mit Reductionsmitteln, wie Zinnchlorür, Zinkstaub, Eisen, Eisenchlorür etc., so wird die Nitrogruppe zur Amidogruppe reducirt, und es entsteht Monoamidobenzol oder Anilin.

Das Anilin wurde schon 1826 von Unverdorben in Erfurt bei der Destillation des Indigos erhalten und Krystallin genannt; 1834 entdeckte es Runge im Steinkohlentheer und bezeichnete es als Kyanol, seinen gegenwärtigen Namen erhielt es von Fritzsche nach añil, der spanischen Bezeichnung für Indigo. Die Darstellung aus Nitrobenzol lehrte 1842 der russische Chemiker Zinin kennen, derselbe nannte das Reductionsproduct Benzidam.

Die Reduction des Nitrobenzols wird im Grossen in der Weise ausgeführt, dass man dasselbe in ein Gemisch aus Salzsäure und Eisenfeilspähnen allmählich einlaufen lässt:



$$C_6H_5NO_2 + 3\,Fe + 6\,HCl = C_6H_5NH_2 + 3\,FeCl_2 + 2\,H_2O.$$

In Wirklichkeit gelingt es bei Anwendung eines Eisenüberschusses, mit der nach vorstehender Gleichung berechneten Menge Salzsäure, weit mehr, als die theoretische Menge Nitrobenzol zu reduciren, so dass man in der Praxis weniger als 10 Procente Salzsäure (20° Bé) vom Gewichte des Nitrobenzols verwendet. Der Grund liegt darin, dass das zuerst gebildete Eisenchlorür sich mit Nitrobenzol in Anilin und

basisches Eisenchlorid $Fe_2\,Cl_4\,O_2$ umsetzt, welches wieder durch metallisches Eisen in Eisenchlorür und Eisenoxydul gespalten wird, worauf der Process aufs Neue beginnt, bis alles Nitrobenzol in Anilin und alles Eisen in Eisenoxydul verwandelt ist.

Aus dem Nitrotoluol entsteht bei der Reduction das *rohe Toluidin*, dass der Hauptmenge nach ein Gemisch aus o- und p-Toluidin neben etwas m-Toluidin ist. Ebenso wie das Anilin sind das m- und das o-Toluidin fast farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeiten, während das Paratoluidin bei 45⁰ schmelzende Blättchen bildet.

Die Anilinöle, die in den Handel kommen, sind Gemische aus Anilin und Toluidinen; früher wurden dieselben in der Weise erzeugt, dass man geeignete Mischungen von Toluol und Benzol nitrirte und dann reducirte, heute werden häufig die einzelnen Basen von einander getrennt und dann erst für den beabsichtigten Zweck in den erforderlichen Mengenverhältnissen gemischt.

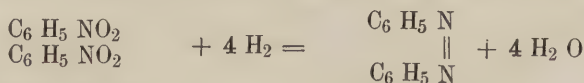
Das „*Anilin für Blau*“ ist reines Anilin.

Das „*Anilin für Roth*“ ist meist ein Gemisch aus beinahe molecularen Mengen von Anilin, o-Toluidin und p-Toluidin mit etwas Xylidin; Anilin und o-Toluidin sind in geringem Ueberschuss gegenüber dem p-Toluidin vorhanden.

Als „*Anilin für Safranin*“ werden häufig die Destillate (*echappés*) der Fuchsinschmelze angewandt, die ein Gemisch von Anilin und o-Toluidin sind.

Das „*flüssige Toluidin*“ ist ein wechselndes Gemisch von o- und p-Toluidin.

Wird das Nitrobenzol mit Natronlauge und Zinkstaub gekocht, so entsteht kein Anilin, sondern zunächst *Azobenzol*.

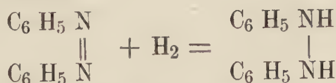


$$\begin{matrix} C_6\,H_5\,NO_2 \\ C_6\,H_5\,NO_2 \end{matrix} + 4\,H_2 = \begin{matrix} C_6\,H_5\,N \\ \| \\ C_6\,H_5\,N \end{matrix} + 4\,H_2\,O$$

2 Mol. Nitrobenzol. 1 Mol. Azobenzol.

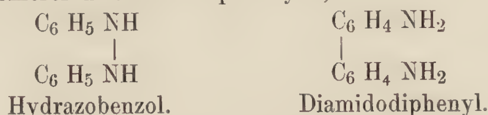
Im weiteren Verlaufe der Reaction werden noch zwei Wasserstoffatome addirt und es entsteht aus dem Azobenzol,

welches schön gelbroth gefärbte Krystalle bildet, das farblose Hydrazobenzol.



$$\begin{matrix} C_6H_5N \\ \| \\ C_6H_5N \end{matrix} + H_2 = \begin{matrix} C_6H_5NH \\ | \\ C_6H_5NH \end{matrix}$$

Behandelt man das Hydrazobenzol mit Mineralsäuren, so tritt moleculare Umlagerung ein und es entsteht ein Gemisch zweier isomerer Diamidodiphenyle;



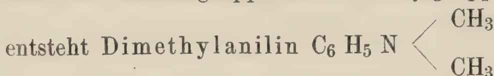
$$\begin{matrix} C_6H_5NH \\ | \\ C_6H_5NH \end{matrix} \qquad \begin{matrix} C_6H_4NH_2 \\ | \\ C_6H_4NH_2 \end{matrix}$$

Hydrazobenzol. Diamidodiphenyl.

Der Hauptmenge nach entsteht das Paraderivat, in welchem die Stelle 1 durch die Amidogruppe besetzt ist, während in der Stellung 4 die Verbindung der beiden Benzolkerne stattfindet, es führt den Namen Benzidin und stellt silberglänzende, weisse Blättchen dar, die unlöslich in kaltem, löslich in kochendem Wasser sind. Die Salze des Benzidins sind alle schwer löslich, besonders das Sulfat, dessen Schwerlöslichkeit dazu dient um das Benzidin von dem gleichzeitig entstehenden Diphenylin (o-p-Diamidodiphenyl) zu trennen.

Aus den Nitrotoluolen entstehen Tolidine, die ähnliche Eigenschaften wie das Benzidin besitzen, von denen für die Technik nur das o-Tolidin von Wichtigkeit ist.

Erhitzt man das Anilin unter Druck mit Chlormethyl CH_3Cl oder, wie es im Grossen geschieht, mit Methylalkohol CH_3OH und Salzsäure, so werden die beiden Wasserstoffatome der Amidogruppe durch Methylgruppen ersetzt und es



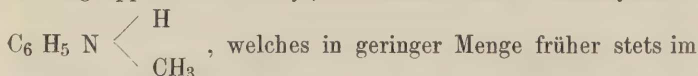
entsteht Dimethylanilin $C_6H_5N \langle {CH_3 \atop CH_3}$



$$C_6H_5NH_2 + 2\,CH_3Cl = C_6H_5N(CH_3)_2 + 2\,HCl.$$

Wendet man statt Chlormethyl Chloräthyl, respective statt Methylalkohol gewöhnlichen Aethylalkohol C_2H_5OH an, so entsteht Diäthylanilin. Dieses sowohl wie das Dimethylanilin sind farblose, im nicht reinen Zustande gelbliche, dünnflüssige Flüssigkeiten von charakteristischem Geruch. Beide Basen liefern Salze, die jedoch meistens schwierig krystallisiren.

Ersetzt man im Anilin nur den einen Wasserstoff der Amidogruppe durch Methyl, so entsteht das Monomethylanilin



$C_6H_5N\left\langle\begin{matrix}H\\CH_3\end{matrix}\right.$, welches in geringer Menge früher stets im technischen Dimethylanilin oder „Methylanilin", wie es kurz genannt wird, enthalten war. Tritt an die Stelle eines Atoms Wasserstoff in der Amidogruppe des Anilins die Phenylgruppe, so entsteht das Phenylanilin $C_6H_5 - NH - C_6H_5$ oder, wie es allgemein genannt wird, das Diphenylamin; es wird im Grossen durch Erhitzen von Anilin mit salzsaurem Anilin unter Druck dargestellt.

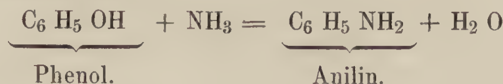


$$C_6H_5NH_2HCl + C_6H_5NH_2 = C_6H_5 - NH - C_6H_5 + NH_4Cl$$

Beim Nitriren des Naphtalins entsteht von den beiden der Theorie nach möglichen Nitroderivaten ausschliesslich das eine, dessen Nitrogruppe in der α-Stellung ist. Das entsprechende β-Derivat ist erst vor Kurzem auf indirectem Wege erhalten worden.

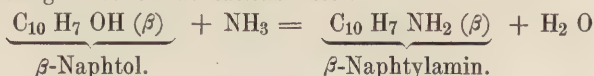
Das α-Nitronaphtalin $C_{10}H_7NO_2$ bildet blassgelbe Nädelchen, die bei 61^0 schmelzen. Zur Darstellung von α-Naphtylamin $C_{10}H_7NH_2$ reducirt man α-Nitronaphtalin in derselben Weise, wie beim Anilin angegeben wurde. Das α-Naphtylamin bildet farblose Nadeln oder Blättchen, die bei 50^0 schmelzen. Die meisten Salze sind schön krystallisirt und schwer löslich in Wasser.

Das β-Naphtylamin wird nach einer Reaction dargestellt, die zuerst Merz und Weith allgemein zur Darstellung von Aminen benutzt haben, die aber speciell beim β-Naphtol, durch Hollemann zufällig entdeckt, Caro zuerst unabhängig von den genannten Forschern anwandte; sie besteht in der Einwirkung von Ammoniak auf Phenole. Man erhitzt gewöhnlich das betreffende Phenol unter Druck mit Ammoniak, bei Gegenwart eines wasserentziehenden Mittels, wie Chlorzink, Chorcalcium etc. z. B.



$$\underbrace{C_6H_5OH}_{\text{Phenol.}} + NH_3 = \underbrace{C_6H_5NH_2}_{\text{Anilin.}} + H_2O$$

Beim β-Naphtol erfolgt die Reaction schon ohne Anwendung eines Condensationsmittels.



$$\underbrace{C_{10}H_7OH\,(\beta)}_{\beta\text{-Naphtol.}} + NH_3 = \underbrace{C_{10}H_7NH_2\,(\beta)}_{\beta\text{-Naphtylamin.}} + H_2O$$

Das β-Naphtylamin bildet weisse, geruchlose Blättchen, die schwer löslich in kaltem, etwas leichter löslich in heissem Wasser sind; sie schmelzen bei 112°.

Behandelt man aromatische Amine mit concentrirter Schwefelsäure, so entstehen je nach den beobachteten Umständen (Temperatur, Concentration der angewandten Schwefelsäure) verschiedene Sulfosäuren.

Von den drei möglichen Sulfosäuren des Anilins ist die wichtigste die Paraamidosulfosäure oder Sulfanilsäure



$C_6H_4 \langle {NH_2\ (4) \atop SO_3H\ (1).}$ Sie entsteht, wenn man Anilin mit drei Theilen gewöhnlicher Schwefelsäure auf 180° oder besser nach Nevile und Winther saures Anilinsulfat auf 220° erhitzt.



$$C_6H_5NH_2 + H_2SO_4 = C_6H_4(NH_2)(SO_3H) + H_2O.$$

Die Sulfanilsäure ist schwer löslich in kaltem, leichter in heissem Wasser.

Aehnlich dem Anilin verhalten sich die Toluidine und die Xylidine, von den zahlreichen der Theorie nach möglichen Sulfosäuren der letzteren sind allerdings nur drei näher untersucht.

Von den Sulfosäuren des α-Naphtylamins sind die beiden wichtigsten die sog. Naphthionsäure



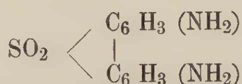
$C_{10}H_6 \langle {NH_2\,(\alpha) \atop SO_3H\,(\alpha)}$ und die mit ihr isomere Naphtalidinsulfosäure, die sich dadurch von einander unterscheiden, dass erstere schwerer löslich in kaltem Wasser ist und sich aus einer kochenden wässerigen Lösung in kleinen glänzenden Nadeln ausscheidet, während die letztere leichter löslich ist und beim Erkalten einer kochend gesättigten wässerigen Lösung in Form von käsigen Flocken ausfällt.

Von den β-Naphtylaminsulfosäuren sind einige durch Sulfonirung des β-Naphtylamins, andere durch Erhitzen der

Ammoniumsalze von β-Naphtolsulfosäuren mit Wasser unter Druck erhalten worden, (sogenannte Brönner'sche Säure).

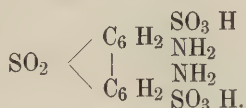
Sie sind wissenschaftlich noch weniger untersucht wie die entsprechenden α-Derivate.

Unter den Sulfosäuren des Benzidins, ist die Benzidindisulfosäure zu erwähnen. 1 Theil Benzidin mit 3 bis 4 Theilen rauchender Schwefelsäure auf 100° erhitzt liefert Benzidinsulfon,



$$SO_2 < \begin{matrix} C_6\,H_3\,(NH_2) \\ | \\ C_6\,H_3\,(NH_2) \end{matrix}$$

steigert man die Temperatur, nachdem man einige Stunden auf 100° erhitzt hat, auf 150°, so entsteht Benzidinsulfondisulfosäure



$$SO_2 < \begin{matrix} C_6\,H_2 \begin{matrix} SO_3\,H \\ NH_2 \end{matrix} \\ | \\ C_6\,H_2 \begin{matrix} NH_2 \\ SO_3\,H. \end{matrix} \end{matrix}$$

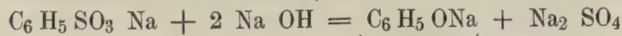
Obwohl alle Phenole aus den entsprechenden Kohlenwasserstoffen erhalten werden können, so werden doch einige wie das Phenol und das Pyrogallol auf andere Weise gewonnen.

Behandelt man das Benzol mit rauchender Schwefelsäure bei einer 100° nicht übersteigenden Temperatur, so entsteht Benzolmonosulfosäure



$C_6\,H_5\,SO_3\,H$ $C_6\,H_6 + H_2\,SO_4 = C_6\,H_5\,SO_3\,H + H_2\,O.$

Schmilzt man das Natronsalz dieser Säure mit etwas wasserhaltendem Aetznatron, so entsteht Phenol $C_6\,H_5 - OH$



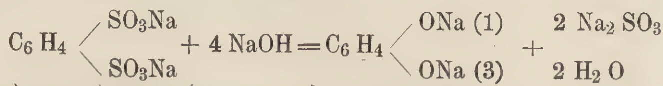
$$C_6\,H_5\,SO_3\,Na + 2\,Na\,OH = \underbrace{C_6\,H_5\,ONa}_{\text{Phenolnatrium.}} + Na_2\,SO_4$$

Im Grossen gewinnt man das Phenol aus der rohen Carbolsäure des Steinkohlentheers, worin es neben Kresol enthalten ist. Man schüttelt zu diesem Zwecke mit Natronlauge und lässt die Lösung einige Zeit an der Luft stehen, wobei sich ein grosser Theil der Verunreinigungen als harzige Masse abscheidet. Die filtrirte Lösung wird gewöhnlich mit Kohlensäure in freies Phenol und Natriumcarbonat zerlegt. Hierbei scheidet sich das Phenol noch flüssig und röthlich gefärbt

ab; um daraus vollkommen reines krystallisirendes Phenol zu erhalten werden verschiedene Wege eingeschlagen, unter denen der einfachste der der fractionirten Destillation ist.

Von den drei möglichen Dioxybenzolen dem Brenzkatechin (Ortho), Hydrochinon (Para) und Resorcin (Meta), wird nur das letztere in der Farbentechnik angewandt.

Zu seiner Darstellung schmilzt man m-Benzoldisulfosaures Natron mit Aetznatron

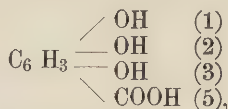


$$\underbrace{C_6H_4 \begin{matrix} \diagup SO_3Na \\ \diagdown SO_3Na \end{matrix}}_{\text{Benzoldisulfosaures Natron}} + 4\,NaOH = \underbrace{C_6H_4 \begin{matrix} \diagup ONa\ (1) \\ \diagdown ONa\ (3) \end{matrix}}_{\text{Resorcinnatrium}} + \begin{matrix} 2\,Na_2SO_3 \\ 2\,H_2O \end{matrix}$$

Benzoldisulfosaures Natron Resorcinnatrium

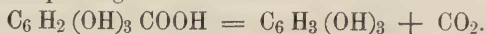
Aus der Natriumverbindung wird mit Salzsäure das Resorcin abgeschieden und in Aether aufgenommen. Nach Abdestilliren desselben hinterbleibt es als strahlig krystallinische Masse, die durch Waschen mit Benzol, Umkrystallisiren oder Destillation gereinigt wird. Das Resorcin ist sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aether; es schmilzt bei 118°.

Auch die Trioxybenzole kann man aus Benzol darstellen; das einzige zur Herstellung von Farbstoffen früher in Verwendung kommende, Pyrogallol $C_6H_3 \begin{matrix} \diagup OH\ (1) \\ -OH\ (2) \\ \diagdown OH\ (3) \end{matrix}$ wird jedoch heute vortheilhafter durch die Gallussäure



$$C_6H_3 \begin{matrix} \diagup OH & (1) \\ -OH & (2) \\ -OH & (3) \\ \diagdown COOH & (5), \end{matrix}$$

ersetzt, die ihrerseits wieder aus dem natürlich, in verschiedenen Gerbstoffen vorkommenden Tannin gewonnen werden kann. Das Pyrogallol entsteht aus der Gallussäure unter Kohlensäureabspaltung beim Erwärmen auf 210°.



$$C_6H_2(OH)_3COOH = C_6H_3(OH)_3 + CO_2.$$

Das Pyrogallol oder Pyrogallussäure besteht aus weissen, sehr leichten Blättchen, die sich sehr leicht in Wasser, Alkohol und Aether lösen; sie schmelzen bei 115°.

Aehnlich wie andere Phenole werden auch die beiden möglichen Naphtole, das α- und das β-Naphtol, $C_{10}H_7OH$

durch Schmelzen der entsprechenden Naphtalinsulfosäuren mit Alkalien erhalten.

Behandelt man Naphtalin bei 80⁰ mit concentrirter Schwefelsäure, so entsteht vorzugsweise α-Naphtalinmonosulfosäure $C_{10}H_7SO_3H$, während bei 180⁰ sich hauptsächlich die β-Naphtalinmonosulfosäure bildet.

Man trennt die beiden durch die ungleiche Löslichkeit ihrer Kalksalze. Beim Absättigen mit Kalkmilch scheidet sich zuerst das Salz der β-Säure aus.

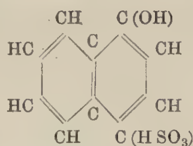
Das α-Naphtol besteht aus glänzenden Nädelchen, die bei 94⁰ schmelzen.

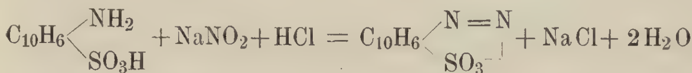
Das β-Naphtol schmilzt bei 122⁰.

Von den Sulfosäuren der Phenole haben fast nur die der Naphtole zur Herstellung von Farbstoffen Verwendung gefunden.

Von den zahlreichen Isomeren des α-Naphtols sind drei näher bekannt.

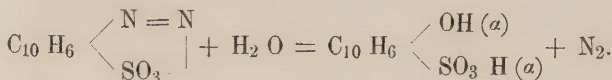
Die α-Naphtol-α-sulfosäure von Schäffer und die α-Naphtol-β-sulfosäure von Baum werden durch Sulfonirung des α-Naphtols erhalten, die dritte sog. α-Naphtolsulfosäure von Nevile und Winther entsteht aus der Naphthionsäure, indem man dieselbe mit Natriumnitrit und Salzsäure behandelt, wobei zunächst Diazonaphtalinsulfosäure entsteht.





$$C_{10}H_6\begin{cases}NH_2\\SO_3H\end{cases} + NaNO_2 + HCl = C_{10}H_6\begin{cases}N=N\\SO_3-\end{cases} + NaCl + 2H_2O$$

Beim Kochen mit Wasser, oder, da hierbei die Ausbeute eine sehr unbefriedigende ist, besser mit Salzsäure oder verdünnter Schwefelsäure, entsteht unter Stickstoffentwickelung die Naphtolsulfosäure



$$C_{10}H_6\begin{cases}N=N\\SO_3\end{cases} + H_2O = C_{10}H_6\begin{cases}OH\,(\alpha)\\SO_3H\,(\alpha)\end{cases} + N_2.$$

Ausser diesen Monosulfosäuren wird noch eine α-Naphtoldisulfosäure, über welche genauere Angaben nicht vorliegen, und eine α-Naphtoltrisulfosäure angewandt, die durch höhere Sulfonirung des α-Naphtols mit rauchender Schwefelsäure entsteht.

Trägt man β-Naphtol in conc. Schwefelsäure ein und lässt bei gewöhnlicher Temperatur stehen, so wird der Wasserstoff der Hydroxylgruppe durch die Sulfogruppe ersetzt und es entsteht β-Naphtylschwefelsäure. $C_{10}H_7O.SO_3H$. Dieselbe wird beim Erwärmen in Naphtolsulfosäuren übergeführt, von denen unter 100° hauptsächlich zwei Monosulfosäuren entstehen, die nach ihren Entdeckern als Schäffer'sche oder wohl auch Armstrong'sche und als Bayer'sche Säure bezeichnet werden. Zur Trennung dieser beiden Säuren, werden die verschiedenen Löslichkeitsverhältnisse der Natronsalze, von denen das neutrale Salz der Bayer'schen Säure allein in Alkohol löslich ist, angewandt.

Eine interessante Methode, um aus einem Gemisch von Bayer'scher und Schäffer'scher Säure die letztere auszufällen, beruht in der Behandlung mit Diazoxylol in verdünnter, ammoniakalischer Lösung. Nur die Schäffer'sche Säure vereinigt sich hierbei mit dem Diazoxylol zu einem Azofarbstoff.

Behandelt man β-Naphtol mit 3—4 Theilen concentrirter Schwefelsäure bei 110° so entstehen vorwiegend zwei Disulfosäuren, die die Namen β-Naphtoldisulfosäure R und β-Naphtoldisulfosäure G führen, Bezeichnungen, die ihren Grund darin haben, dass die eine (R) mit Diazokörpern mehr rothe, die andere (G) mehr gelbe Azofarbstoffe liefert.

Erhitzt man β-Naphtol mit rauchender Schwefelsäure, so entstehen β-Naphtoltrisulfosäuren.

Von den aromatischen Carbonsäuren wird in bedeutenderem Maasse in der Farbentechnik nur die Phtalsäure beziehungsweise deren Anhydrid und neuerdings etwas Salicylsäure und Gallussäure angewandt.

Die Phtalsäure entsteht (siehe p. 11) durch Oxydation des

Naphtalins, besser des Naphtalintetrachlorids $C_{10}H_8Cl_4$ mit Salpetersäure.

Sie selbst wird meistens nicht gereinigt, sondern aus dem Reactionsproduct gleich das Anhydrid $C_6H_4\langle{CO \atop CO}\rangle O$, das schon bei 180⁰ zu entstehen beginnt, abdestillirt. Das Phtalsäure-Anhydrid sublimirt sehr leicht in langen, weissen Nadeln; sein Schmelzpunkt liegt bei 128⁰.

Leitet man in der Kälte und womöglich unter Ausschluss von Licht, Chlor in Toluol ein, so werden nach und nach die Wasserstoffatome des Benzolkerns durch Chlor ersetzt und es entsteht $C_6H_4Cl - CH_3$ Monochlortoluol, $C_6H_4Cl_2 - CH_3$ Dichlortoluol u. s. w.

Behandelt man dagegen heisses Toluol mit Chlor, so bleiben zunächst die Wasserstoffatome des Benzolkernes unangegriffen und werden nur die Wasserstoffatome der Methylgruppe nach und nach durch Chlor ersetzt.

Auf diese Weise entsteht aus dem

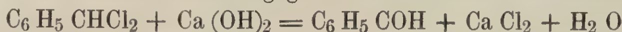
Toluol	$C_6H_5CH_3$:
Benzylchlorid	$C_6H_5CH_2Cl$,
Benzalchlorid	$C_6H_5CHCl_2$ und endlich
Benzotrichlorid	$C_6H_5CCl_3$.

Das Benzalchlorid sowohl wie das Benzylchlorid dienen zur Darstellung des Benzaldehyds oder Bittermandelöls, welches aus dem Benzylchlorid durch Oxydation mit Bleinitrat oder Kupferoxyd:



$$C_6H_5CH_2Cl + O = C_6H_5COH + HCl,$$

aus dem Benzalchlorid hingegen durch Erhitzen mit Aetzkalk



$$C_6H_5CHCl_2 + Ca(OH)_2 = C_6H_5COH + CaCl_2 + H_2O$$

entsteht. Das Benzylchlorid dient ausserdem zur Herstellung von Benzylviolett und zur Bereitung von Benzyläthyl- und Benzylmethylanilin.

Die drei in der Seitenkette gechlorten Toluole stellen farblose, stark lichtbrechende, an feuchter Luft Salzsäurenebel bildende Flüssigkeiten dar.

Durch längere Berührung oder Kochen mit Wasser entsteht aus dem Benzotrichlorid Benzoësäure C_6H_5 COOH



$$C_6H_5CCl_3 + 2H_2O = C_6H_5COOH + 3HCl$$

Der Benzaldehyd ist identisch mit dem, früher aus dem Amygdalin der bittern Mandeln gewonnenen Bittermandelöl. Er ist farblos, schwer löslich in Wasser, leicht löslich in Aether und Alkohol und verwandelt sich schon durch den Sauerstoff der Luft allmählich in Benzoësäure.

III. Capitel.

Gefärbte und ungefärbte Kohlenstoffverbindungen. — Farbstoffe. — Theorie von O. N. Witt, Chromophore Gruppen, Chromogen. — Färbekraft. — Färben, Erklärung desselben. — Beizen. — Farbstoffe als Beizen. — Eintheilung der Farbstoffe.

Die grosse Zahl der Kohlenstoffverbindungen zerfällt in ihrem Verhalten dem Licht gegenüber in solche, die alle Lichtstrahlen reflectiren, und solche, die einen Theil derselben absorbiren, einen anderen zurückwerfen. Körper, welche die erstere Eigenschaft zeigen, nennt man weisse, wenn sie undurchsichtig, und farblose, wenn sie durchsichtig sind. Körper, die nur gewisse Lichtstrahlen absorbiren, heissen gefärbte. Eine dritte Klasse von Körpern, die alle Lichtstrahlen absorbiren, heissen schwarze; thatsächlich existiren jedoch schwarze Körper nicht, sondern ist das, was im gewöhnlichen Sinne als Schwarz bezeichnet wird, nur ein sehr dunkles Blau, Braun Grün etc.

Die Bedingungen unter denen eine weisse oder farblose Kohlenstoffverbindung in eine gefärbte übergeht, sind noch nicht festgestellt.

Gewisse unter den gefärbten Kohlenstoffverbindungen, besonders die vom Benzol sich ableitenden, haben auch die Eigenschaft Fasern, speciell die Thierfaser zu färben; wir bezeichnen diese als Farbstoffe. — O. N. Witt hat das Verdienst die Umstände unter denen aromatische Kohlenwasserstoffe in Farbstoffe übergehen, aufgeklärt zu haben.

Derselbe stellt eine Reihe von Radikalen auf, die durch ihr Eintreten allein oder mit anderen einen farblosen Kohlenwasserstoff in eine gefärbte Verbindung verwandeln Diese Radikale, die er „chromophore Gruppen" nennt, sind nur im Stande, Muttersubstanzen von Farbstoffen, Chromogene, zu erzeugen, diese werden aber sogleich zu Farb-

stoffen, wenn eine salzbildende Gruppe eintritt, welche dem Körper einen ausgesprochen basischen oder sauren Charakter verleiht. So zum Beispiel wird aus zwei Molecülen Benzol durch Eintritt der chromophoren Gruppe — N=N — das Azobenzol $C_6H_5N = NC_6H_5$ gebildet; dies ist ein lebhaft orangegefärbter Körper, aber er färbt weder Seide noch Wolle, noch die Pflanzenfaser. Tritt aber die Gruppe NH_2 noch ein, so färbt der Körper; das entstehende Amidoazobenzol ist ein wirklicher Farbstoff, ebenso besitzt das Oxyazobenzol $C_6H_5N = N — C_6H_4OH$ färbende Eigenschaften.

Die von Witt aufgestellten chromophoren Gruppen sind die folgenden:

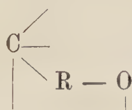
— NO_2 Chromophore Gruppe der Nitrofarbstoffe.

— NO Chromophore Gruppe der Nitrosofarbstoffe.

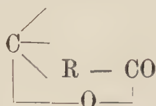
— N = N — Chromophore Gruppe der Azofarbstoffe.



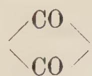
Chromophore Gruppe der Rosanilinfarbstoffe.



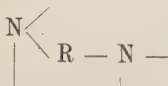
Chromophore Gruppe der Rosolsäurefarbstoffe (Aurine).



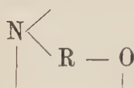
Chromophore Gruppe der Phtaleïne.



Chromophore Gruppe der Anthrachinonfarbstoffe.



Chromophore Gruppe der Indamine.



Chromophore Gruppe der Indophenole.



Chromophore Gruppe der Lauth'schen Farbstoffe.



Chromophore Gruppe der Azine.

Salzbildende Gruppen, welche die Chromogene zu Farbstoffen machen, sind vorzugsweise die Amidogruppe NH_2 und die Hydroxylgruppe OH.

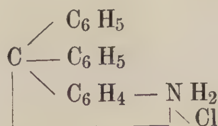
Während die erstere basischen Charakter verleiht, werden durch Eintreten der Hydroxylgruppe saure Farbstoffe erzeugt. Fast in allen Farbstoffklassen sehen wir denn auch, dass jedem basischen ein saurer Farbstoff entspricht und umgekehrt.

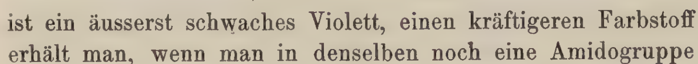
Auffallend ist, dass stark saure Gruppen wie die Sulfogruppe HSO_3 oder die Carboxylgruppe COOH in den meisten Fällen das Chromogen nur in einen sehr schwachen Farbstoff umwandeln oder wohl auch die Natur des Chromogens fast gar nicht verändern; so sind z. B. die Sulfosäuren des Azobenzols sehr schwache Farbstoffe und die Sulfosäure des Anthrachinons färbt überhaupt nicht. Ebenso wird im Allgemeinen durch Eintritt von Sulfogruppen in einen Farbstoff dessen Färbekraft verringert.

Andererseits wird die Färbekraft sowohl durch Eintritt von mehreren chromophoren Gruppen, als auch von salzbildenden Gruppen erhöht.

Die drei isomeren Mononitrophenole sind nur schwache Farbstoffe, die Einführung einer zweiten Nitrogruppe erhöht die Färbekraft und dieselbe ist noch stärker in der Pikrinsäure, welche drei Nitrogruppen enthält.

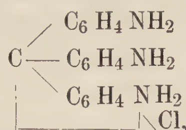
Der Körper





ist ein äusserst schwaches Violett, einen kräftigeren Farbstoff erhält man, wenn man in denselben noch eine Amidogruppe

einführt. Führt man in den so entstehenden Körper abermals NH_2 ein, so erhält man den Körper:



der ein rother, ausgiebiger Farbstoff ist; er bildet einen Bestandtheil des Fuchsins.

Die Erscheinung des Färbens ist seit langem Gegenstand vielfacher Speculationen gewesen, ohne dass man zu einer bestimmten Erklärung hierfür gelangt wäre. Die zunächst sich aufdrängende Frage ist die, ob beim Färbeprocess*) die Vereinigung des Farbstoffes mit der Faser eine chemische, oder nur eine mechanische ist. Obwohl diese Frage noch keineswegs gelöst ist, so neigt man doch allgemein der Hypothese zu, welche eine chemische Vereinigung voraussetzt, da für sie eine Reihe gewichtiger Gründe sprechen:

Taucht man in die farblose Lösung der Rosanilinbase einen Wollen- oder Seidenstrang und erwärmt gleichzeitig, so färbt sich derselbe ebenso stark roth, wie wenn ein Rosanilinsalz vorhanden gewesen wäre.

Eine Erklärung für diese Erscheinung lässt sich nur darin finden, dass die Rosanilinbase sich mit der Faser zu einem Salz vereinigt, die Faser sich also der Base gegenüber als Säure verhält. Da aber die gleiche Färbung mit Salzen des Rosanilins entsteht, so muss man annehmen, dass dieselben durch die Faser in Base und Säure zerlegt werden. Für diese Annahme spricht nun ferner die Thatsache, dass die Faser nicht im Stande ist, stark basische Farbstoffe aus ihren Salzen frei zu machen d. h. die Faser durch solche Salze nicht gefärbt wird; ein solcher Farbstoff ist das Methylgrün. Setzt man aber der Farbflotte Ammoniak zu, macht also die Base frei, so findet Vereinigung mit der Faser statt, dieselbe wird gefärbt.

*) Es ist hier zunächst nur von der Färbung ohne Anwendung von Beizen die Rede.

Ebenso wie die Salze stark basischer, ist die Faser auch nicht im Stande, die Salze stark saurer Farbstoffe zu zerlegen; es ist nöthig, die Farbstofflösungen vor dem Färben anzusäuern.

Die Amidoazobenzoldisulfosäure ist in saurer Lösung roth gefärbt, während ihre Salze eine gelbe Farbe besitzen; trotzdem färbt sich ein Wollen- oder Seidenstrang in der rothen Lösung der freien Sulfosäure gelb an. Die Faser muss also in diesem Falle den Charakter einer Base besitzen.

Wenn auch bei der Annahme, dass die Faser abwechselnd, bald basische, bald saure Eigenschaften besitzen soll, also vielleicht den Charakter einer complicirten Amidosäure hat, die angeführten Thatsachen sehr für eine chemische Vereinigung zwischen Farbstoff und Faser sprechen, so werden von den Gegnern dieser Ansicht denn doch eine Reihe gewichtiger Gründe dagegen in's Feld geführt, die nicht zu unterschätzen sind.

Das Natronsalz der Anilinblau-Monosulfosäure, das sogenannte Alkaliblau, wird in neutraler, ungefärbter Lösung von der Thierfaser aufgenommen und die gefärbte freie Sulfosäure erst durch Behandlung mit Schwefelsäure abgeschieden. In diesem Fall ist eine chemische Verbindung zwischen dem Natronsalz und der Faser nicht leicht anzunehmen. Indigweiss wird durch die Baumwollenfaser aus der alkalischen Lösung, in der es in der Indigoküpe enthalten ist, gefällt. Die Baumwollenfaser, die sich chemisch doch ganz indifferent verhält, nimmt aus der Küpe eine grössere Menge Indigo auf, als der damit in Berührung gekommenen Flüssigkeitsmenge entspricht. Endlich kommt noch die Thatsache hinzu, dass alle löslichen mit Tetrazodiphenyl (aus Benzidin) und dessen Homologe erzeugten Azofarbstoffe ungebeizte Baumwolle färben, ebenso wie dies einige natürliche Farbstoffe das Curcumin, in der Curcumawurzel, das Carthamin im Safflor etc. und freilich in geringerem Maasse das Safranin und das Methylenblau, thun. Besonders für die zuletzt aufgeführten Erscheinungen fehlt jede Erklärung.

Die meisten Farbstoffe vereinigen sich mit der Pflanzenfaser nicht. Um nun dieselbe zu färben, beladet man sie mit

Stoffen, die sie befähigen Farbstoffe aufzunehmen, d. h. man beizt sie.

Gewisse Beizen gehen mit den Farbstoffen glatt chemische Verbindungen ein, als deren Product unlösliche Salze des Farbstoffs entstehen. Solche Beizen sind die mit Bleiacetat, Zinnchlorid, essigsaurem Eisenoxyd, essigsaurem Chromoxyd und mit Alaun erzeugten.

Andere Beizen färben sich als solche an, ohne ausgesprochene chemische Verbindungen mit den Farbstoffen einzugehen. Hierzu zählt die Stärke und wohl auch, auf der Faser erzeugte fein pulverige Niederschläge von Calciumcarbonat, Kieselsäure, Schwefel etc. Das Eiweiss scheint sich mit den Farbstoffen wirklich chemisch zu verbinden.

Die erstgenannten Beizen sind nur für saure Farbstoffe anwendbar, um basische Farbstoffe zu fixiren ist die Anwendung einer sauren Beize nöthig; eine solche ist das Tannin. Dasselbe bildet mit den basischen Anilinfarbstoffen unlösliche Lacke, da dieselben jedoch in einem Ueberschuss von Tannin löslich sind, so ist es nöthig, vor dem Färben eine bestimmte Menge desselben auf der Faser zu fixiren, was in der Weise geschieht, dass man eine der unlöslichen Verbindungen des Tannins mit Metalloxyden herstellt. Färbt man dann aus, so entsteht ein unlöslicher aus dem betreffenden Metalloxyd, Tannin und dem Farbstoff bestehender Lack.

Am häufigsten behandelt man die mit Tannin vollgesaugte Baumwolle hierauf mit Brechweinstein oder in neuerer Zeit vielfach mit dem sogenannten „Brechweinsteinersatz“, welcher aus oxalsaurem Antimonoxyd-Kali besteht.

Einige Farbstoffe besitzen die Eigenschaft, selbst als Beizen zu wirken; so lässt sich Methylviolett, das gar keine Verwandtschaft zur Pflanzenfaser zeigt, auf mit Alizarinviolett (Alizarin und Eisenoxyd) gefärbte Baumwolle auffärben. Aber auch das Alizarin (ohne Anwendung einer Beize) wirkt für andere Farbstoffe als Beize; tränkt man beispielsweise ein Gewebe mit Ammonium-Alizarat und trocknet, wobei sich das Ammoniak verflüchtigt, so erhält man einen gelb gefärbten

Stoff, der natürlich dem Seifen nicht widersteht, der aber Methylviolett und überhaupt basische Farbstoffe anzieht.*)

Ebenso merkwürdig ist die von Knecht aufgefundene Thatsache, dass sowohl das Chrysamin, ein Azofarbstoff aus Salicylsäure und Benzidin, als auch andere Benzidin- und Tolidin-Farbstoffe, wie das Benzopurpurin und das Azoblau, welche Baumwolle ohne Beizen färben, für andere basische Farbstoffe als Beizen wirken.

Eintheilung der Farbstoffe.

Die Farbstoffe werden allgemein in natürliche und künstliche eingetheilt. Unter den ersteren werden die im Pflanzen- oder Thierkörper fertig gebildet sich vorfindenden oder doch nur durch sehr einfache Operationen daraus dargestellten Farbstoffe verstanden; während man unter letzteren die aus dem Steinkohlentheer und nur in ganz vereinzelten Fällen (Galleïn, Cöruleïn, Galloflavin) aus Producten des Pflanzenreichs synthetisch erzeugten Farbstoffe begreift.

Dadurch, dass man erkannt hat, dass die meisten natürlichen Farbstoffe ebenfalls Derivate des Benzols, also somit des Steinkohlentheers sind, und dadurch, dass man im Alizarin und Indigotin natürliche Farbstoffe aus dem Benzol dargestellt hat, ist die Grenze zwischen natürlichen und künstlichen Farbstoffen eine unbestimmte und bedeutungslose geworden und wird dies noch mehr werden, wenn die Natur der Pflanzenfarbstoffe besser als bis jetzt aufgeklärt sein wird.

Die künstlichen Farbstoffe werden in verschiedenen Werken in der verschiedensten Weise eingetheilt.

Die älteste Eintheilung ist die nach der Farbe in rothe, blaue etc., eine andere die nach der Muttersubstanz in Anilinfarbstoffe, Phenolfarbstoffe, Anthracenfarbstoffe, Naphtalinfarbstoffe etc.

Bei diesen beiden Eintheilungen werden jedoch sich relativ nahe stehende Körper meist weit von einander getrennt.

*) H. Schmid, Privatmittheilung.

Die natürlichste Eintheilung ist die, welche auf den einzelnen chromophoren Gruppen beruht. Darnach zerfallen die Farbstoffe in folgende Gruppen:

I. Nitro- und Nitrosofarbstoffe.
II. Azofarbstoffe.
III. Triphenylmethanfarbstoffe.
IV. Phtaleïne.
V. Künstlicher Indigo.
VI. Anthracenfarbstoffe.
VII. Chinolin- und Acridin-Farbstoffe.
VIII. Indophenole, Indamine und Lauth'sche Farbstoffe.
IX. Azine, Eurhodine, Safranine.
X. Induline und Nigrosine.
XI. Anilinschwarz.
XII. (Anhang) Galloflavin. Kanarin. Cachou de Laval.

Ohne Zusammenhang mit anderen Farbstoffen sind der künstliche Indigo und das Anilinschwarz, in getrennten Abschnitten behandelt. Unter dem Titel Chinolin- und Acridin-Farbstoffe sind Farbstoffe mit verschiedenen chromophoren Gruppen zusammengefasst, die theils eine den Rosanilinen und Phtaleïnen, theils den Anthracenfarbstoffen ähnliche Constitution besitzen, und deren Muttersubstanz das Chinolin, beziehungsweise Acridin ist. Im Anhang sind endlich einige Farbstoffe vereinigt, die entweder ebenfalls ohne Analogon dastehen oder deren Zusammensetzung noch nicht genügend erforscht ist, um sie in eine neue oder eine der bestehenden Klassen einzureihen.

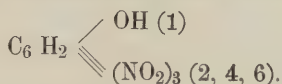
IV. Capitel.

Nitrokörper. — Pikrinsäure. — Isopurpursäure. — Pikraminsäure. — Nitrokresole, Victoriaorange. — Hexanitrodiphenylamin, Aurantia. — Dinitronaphtol, Martiusgelb. — Naphtolgelb S. — Tetranitrodiphenol, Palatinorange. — Heliochrysin. — Nitrosokörper. — Dinitrosoresorcin. — Nitrosonaphtol und Nitrosonaphtolsulfosäure.

Alle Benzolderivate, welche die chromophore Gruppe NO_2 und zugleich eine Hydroxylgruppe (OH) oder eine Amidogruppe (NH_2) enthalten, besitzen Farbstoffcharakter.

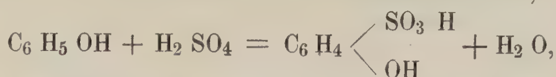
Angewandt werden darunter jedoch nur diejenigen, welche sauren Charakter haben, also die entweder Phenole sind oder Nitroderivate von Aminen, deren basischer Charakter durch den Eintritt zahlreicher Nitrogruppen in einen sauren umgewandelt worden ist.

Einer der wichtigsten hierher gehörigen Farbstoffe ist die Pikrinsäure, die 1849 von Guinon in die Industrie eingeführt wurde, und die er zuerst darstellte, indem er das rohe Phenolöl des Theeres mit Salpetersäure behandelte. Die Pikrinsäure ist ein Trinitrophenol, in welchem sich zwei Nitrogruppen der Hydroxylgruppe gegenüber in der Orthostellung befinden, während die dritte in der Parastellung ist.



$$C_6H_2 \begin{cases} OH\ (1) \\ (NO_2)_3\ (2, 4, 6). \end{cases}$$

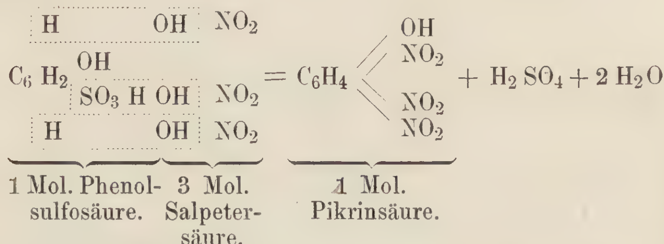
Die Pikrinsäure wird heute in der Weise erzeugt, dass man Phenol mit concentrirter Schwefelsäure sulfonirt,



$$C_6H_5OH + H_2SO_4 = C_6H_4 \begin{cases} SO_3H \\ OH \end{cases} + H_2O,$$

und die Reactionsmasse, die neben überschüssiger Schwefelsäure die gebildeten Phenolsulfosäuren enthält, in Salpetersäure eingiesst. Unter Entwickelung rother Dämpfe wird

beim Erwärmen die Gruppe HSO_3 durch die NO_2-Gruppe ersetzt, und werden gleichzeitig zwei weitere Nitrogruppen aufgenommen.



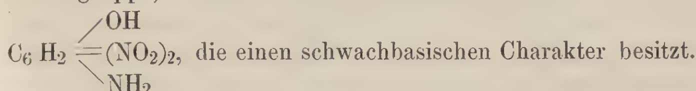
Beim Erkalten scheidet sich die Pikrinsäure in blassgelben Nädelchen ab, die wenig in kaltem, besser in kochendem Wasser löslich sind, und leicht von Alkohol, Aether, Benzol u. s. w. aufgenommen werden.

Die Pikrinsäure wird manchmal durch Zusatz von Natriumsulfat vor der Krystallisation verfälscht; eine derartige Beimischung wird leicht entdeckt, wenn man eine Probe in Benzol löst, wobei das Natriumsulfat ungelöst zurückbleibt.

Die Pikrinsäure färbt Baumwolle nicht; sie wird nur zum Färben von Wolle und Seide, und da meist zum Nuanciren von Grün oder gemeinschaftlich mit Orseille oder Indigocarmin, seltener zum Gelbfärben angewandt; sie hat durch die Einführung der gelben Azofarbstoffe in die Färberei sehr an Bedeutung eingebüsst.

Erhitzt man Pikrinsäure mit Cyankaliumlösung, so entsteht das Kaliumsalz der Isopurpursäure oder Pikrocyaminsäure, welches sich beim Erkalten der Lösung in Form von braunen, bronceglänzenden Blättchen abscheidet. Dieser Körper, dessen Lösung schön braun gefärbt ist, kam eine Zeit hindurch unter dem Namen „Grenat soluble“ in den Handel; obwohl heute vollständig verlassen, dient die Reaction, durch welche er entsteht, zweckmässig zur Erkennung der Pikrinsäure und deren Verwandten auf der gefärbten Faser; es genügt, dieselbe mit kochender Cyankaliumlösung auszuziehen, um bei Anwesenheit von Pikrinsäure eine rothbraune Lösung zu erhalten.

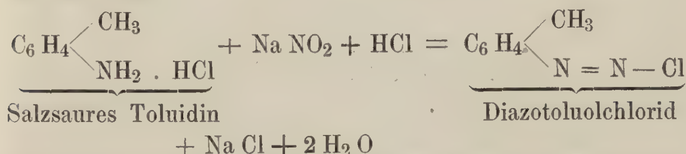
Reducirt man in der Pikrinsäure eine Nitrogruppe zur Amidogruppe, so erhält man die Pikraminsäure



$C_6H_2 \begin{cases} OH \\ (NO_2)_2 \\ NH_2 \end{cases}$, die einen schwachbasischen Charakter besitzt.

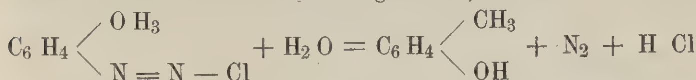
Ihre Alkalisalze lösen sich mit braunrother Farbe in Wasser. Auch die Pikraminsäure wird heute nicht mehr angewandt.

Die Kresole $C_6H_4 \begin{cases} CH_3 \\ OH \end{cases}$ geben der Pikrinsäure ähnliche Farbstoffe, und zwar liefern bei der Nitrirung das Ortho- und das Para-Kresol Dinitroproducte, das Meta-Kresol ein Trinitroproduct. Die Dinitrokresole werden, von Ortho- oder Para-Toluidin ausgehend in der Weise dargestellt, dass man diese Basen in schwefelsaurer Lösung und unter Abkühlung mit Eis, mit Natriumnitrit behandelt, wobei das Diazotoluolchlorid entsteht.



$$\underbrace{C_6H_4 \begin{cases} CH_3 \\ NH_2 \,.\, HCl \end{cases}}_{\text{Salzsaures Toluidin}} + Na\,NO_2 + HCl = \underbrace{C_6H_4 \begin{cases} CH_3 \\ N = N - Cl \end{cases}}_{\text{Diazotoluolchlorid}} + Na\,Cl + 2\,H_2O$$

Kocht man das Diazotoluolchlorid mit Wasser, so entsteht daraus unter Stickstoffentwicklung Kresol,



$$C_6H_4 \begin{cases} O\,H_3 \\ N = N - Cl \end{cases} + H_2O = C_6H_4 \begin{cases} CH_3 \\ OH \end{cases} + N_2 + H\,Cl$$

wendet man aber statt Wasser, Salpetersäure an, so bildet sich aus dem Anfangs entstehenden Kresol gleich Dinitrokresol, das beim Erkalten der Lösung auskrystallisirt. Behandelt man das Kresol, das sich neben Phenol schon im Steinkohlentheer vorfindet mit Salpetersäure, so erhält man ein Gemisch derselben beiden Dinitrokresole mit dem aus dem Metakresol entstehenden Trinitroderivat.

Die Salze des Dinitroorthokresols sind gelb, die des Paraderivates orange gefärbt; sie kommen zusammen unter dem Namen Victoriaorange oder Safransurrogat in den Han-

del. Die Färbungen auf Wolle und Seide sind orange, haben aber den Nachtheil, von selbst, durch Sublimation des Farbstoffes fast vollständig von der Faser zu verschwinden. Ausser zum Färben von Butter etc., wozu man übrigens meist Martiusgelb anwendet, wird das Victoriaorange wohl kaum mehr gebraucht.

Das Hexanitro-diphenylamin $NH\langle{}^{C_6H_2(NO_2)_3}_{C_6H_2(NO_2)_3}$ ist ein schönes Orange, dessen Kalium- und Ammoniumsalz unter dem Namen Aurantia in den Handel kommen, und das besonders zur Zeit als es entdeckt wurde (1874) starke Verwendung fand, da damals orange Azofarbstoffe noch nicht bekannt waren.

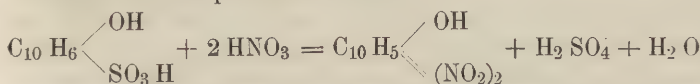
Es entsteht durch Behandlung von Diphenylamin $NH\langle{}^{C_6H_5}_{C_6H_5}$ mit Salpetersäure. Das Diphenylamin ist eine schwache Base, deren Salze schon durch Wasser zersetzt werden, durch den Eintritt der sechs Nitrogruppen wird diese basische Reaction vollständig aufgehoben und ist der Charakter des Hexanitrodiphenylamins vielmehr ein saurer, indem der Wasserstoff der Imidgruppe NH durch Metalle vertreten werden kann.

Das Aurantia färbt Seide und Wolle direct, nicht aber Baumwolle.

Der erste Farbstoff der aus dem Naphtalin dargestellt wurde, ist das Dinitronaphtol $C_{10}H_5\langle{}^{OH\,(\alpha)}_{(NO_2)_2}$

Zu seiner Darstellung kann man zwei Wege einschlagen. Entweder man geht, ähnlich wie bei der Darstellung des Victoriaorange, vom α-Naphtylamin aus, verwandelt das salzsaure Salz desselben durch Behandlung mit Natriumnitrit in Diazonaphtalinchlorid und erwärmt dies mit Salpetersäure, oder man verfährt analog der Darstellung der Pikrinsäure,

dass man das α-Naphtol zuerst in eine Sulfosäure verwandelt und diese mit Salpetersäure erhitzt.



$$C_{10}H_6\langle{OH \atop SO_3H} + 2\,HNO_3 = C_{10}H_5\langle{OH \atop (NO_2)_2} + H_2SO_4 + H_2O$$

Das Kalksalz des Dinitronaphtols kommt, gemischt mit 10,20 ja selbst 50 Procenten Dextrin*) unter dem Namen Martiusgelb, Manchestergelb, Goldgelb etc. in den Handel. Das Dinitronaphtol ist unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und in Aether, seine löslichen Salze färben Wolle und Seide in sauren Bädern, ebenso wird Baumwolle mittelst Thonerdebeize, jedoch nicht seifenecht gefärbt. Das Dinitronaphtol zeigt wie das Dinitrokresol, wenn auch in geringerem Maasse wie das letztere, die Eigenschaft der allmählichen Verflüchtigung des Farbstoffes von der Faser; schon bei mässig hoher Temperatur giebt ein mit Dinitronaphtol gefärbtes Gewebe zwischen Papier gebracht, einen Theil seines Farbstoffes binnen kurzer Zeit an das letztere ab.

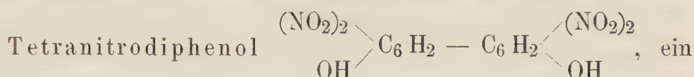
Führt man in das α-Naphtol zwei Sulfogruppen ein, so entsteht bei der Behandlung mit Salpetersäure ebenfalls Dinitronaphtol; anders ist es jedoch, wenn man α-Naphtoltrisulfosäure $C_{10}H_4\langle{OH \atop (SO_3H)_3}$ darstellt. Man erhält dieselbe durch Behandlung des Naphtols mit rauchender Schwefelsäure von 25—30 Procent Anhydridgehalt. Erhitzt man diese mit Salpetersäure, so entsteht eine Dinitro-α-Naphtolmonosulfosäure, $C_{10}H_4 \begin{cases} OH \\ (NO_2)_2 \\ SO_3H \end{cases}$, deren schwer lösliches Kalium-

*) Der Gebrauch die Farbstoffe mit indifferenten Körpern, wie Natriumsulfat, Kochsalz, Magnesiumsulfat, Dextrin zu mischen und so in den Handel zu bringen, ist keineswegs als Verfälschung anzusehen. Es geschieht dies vielmehr hauptsächlich aus dem Grunde, weil der Färber einen stets gleich ausgiebigen, gleich starken Farbstoff wünscht; da dies nun bei der Fabrikation nicht immer zu erreichen ist, so stellt man durch entsprechenden Zusatz der genannten Körper auf die gewünschte Färbekraft ein. Bei sehr ausgiebigen und theuren Farbstoffen erfolgt ein Dextrinzusatz wohl auch zu dem Zwecke, das Manipuliren mit dem Farbstoff dem Färber, dem meist feine Waagen zur Abwägung kleiner Gewichtsmengen fehlen, zu erleichtern.

salz unter der Bezeichnung *Naphtolgelb S* oder *Säuregelb S* in den Handel kommt. Die Dinitro-α-Naphtolsulfosäure bildet gut krystallisirende Salze, ist leicht löslich in Wasser, färbt Seide und Wolle, fixirt sich aber, wie die meisten Nitrokörper, nicht auf Baumwolle und ist unlöslich in Aether.

Um Dinitronaphtol und Dinitronaphtolsulfosäure zu trennen, braucht man nur mit Wasser und Aether zu behandeln, ersteres geht in den Aether, während letztere in Wasser gelöst bleibt.

Behandelt man Benzidin mit salpetriger Säure, und kocht die gebildete Diazoverbindung mit Salpetersäure, so entsteht



Tetranitrodiphenol $\begin{matrix}(NO_2)_2 \\ OH\end{matrix}\!\!>C_6H_2 - C_6H_2<\!\!\begin{matrix}(NO_2)_2 \\ OH\end{matrix}$, ein Körper, dessen Ammoniumsalz den Namen *Palatinorange* führt und besonders zum Drucken von Papier Verwendung findet.

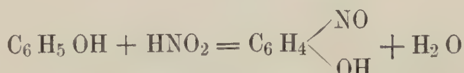
Ein wegen seiner Lichtunechtheit verlassener Farbstoff ist das *Heliochrysin*, derselbe ist das Natriumsalz eines *Tetranitronaphtols* und wurde durch Nitriren von Monobromnaphtalin, und Kochen des entstandenen Tetranitrobromnaphtalins mit Kalilauge erhalten.

Während die Anwendung der aufgeführten Nitrokörper mit Ausnahme derjenigen, die grüngelbe Nuancen liefern, keine grossen Vortheile vor dem Gebrauch anderer gelber Farbstoffe, besonders der gelben Azofarbstoffe bietet, und sie deshalb auch meistens verlassen sind, so ist dies nicht der Fall bei den *Nitrosoderivaten*, unter welcher Bezeichnung man die Einwirkungsprodukte von salpetriger Säure auf tertiäre Amine und Phenole zusammenfasst, und deren Constitution bis heute noch nicht mit voller Sicherheit erkannt ist. Während bei den Nitrosoderivaten mit basischem Charakter kaum zu bezweifeln ist, dass die Nitrosogruppe einfach als solche in den Benzolkern eintritt und dem Nitrosodimethylanilin beispielsweise bestimmt die Formel $C_6H_4<\!\!\begin{matrix}NO\ (1) \\ N(CH_3)_2(4)\end{matrix}$ zukommt, ist dies bei manchem Nitrosophenole nicht mit

Sicherheit nachgewiesen und ist man deshalb genöthigt, im Allgemeinen die Einwirkungsproducte der salpetrigen Säure auf aromatische Phenole und Amine zu theilen in eigentliche Nitrosoderivate, die nach dem Beispiele des Nitrosodimethylanilins zusammengesetzt sind, und in sogenannte „Amidoxime", als deren einfachster Repräsentant das Nitrosophenol anzusehen ist; man nimmt bei den letzteren an, dass die NO-Gruppe mit der OH-Gruppe sich in die Amidoximgruppe

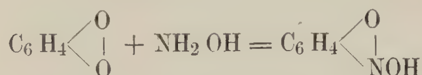


—NOH umlagert; der Grund dieser Auffassung liegt in der von Heinrich Goldschmidt zuerst aufgefundenen Synthese der Nitrosophenole, aus Chinonen und Hydroxylamin, so z. B. entsteht das gleiche Product (Nitrosophenol), das durch Einwirkung von salpetriger Säure auf Phenol nach der Gleichung



$$C_6H_5OH + HNO_2 = C_6H_4\genfrac{<}{}{0pt}{}{NO}{OH} + H_2O$$

erhalten wird, auch aus Chinon und Hydroxylamin:



$$C_6H_4\genfrac{<}{}{0pt}{}{O}{O} + NH_2OH = C_6H_4\genfrac{<}{}{0pt}{}{O}{NOH}$$

Ob die Auslegung dieser Reaction auf die vorstehende Weise die richtige, ist eben so wenig festgestellt, als wie man mitunter weiss, ob ein Nitrosoproduct der einen und anderen Klasse, den Amidoximen oder wirklichen Nitrosokörpern angehört.

Eben so wenig wie die Nitrofarbstoffe mit basischem Charakter als Farbstoffe von Bedeutung sind, ebenso ist es mit den Nitrosoderivaten der Fall.

Behandelt man Dimethylanilin in salzsaurer Lösung mit Natriumnitrit, so entsteht ein gelb gefärbter Körper, das Chlorhydrat des Nitrosodimethylanilins, welches zwar die thierische Faser färbt, allein wenn man nach dem Ausfärben und Waschen, bis die Waschwässer farblos ablaufen, trocknet und nun neuerdings wäscht, wird wieder Farbstoff abgezogen und so fort.

Anders ist es mit den Nitrosoderivaten der Phenole und Phenolsulfosäuren, die schon lange bekannt sind, deren ausgezeichnete färbende Eigenschaften aber erst vor Kurzem erkannt worden sind.

Das Dinitrosoresorcin $C_6 H_2 \left\{\begin{matrix} O \\ \dot{N}OH \end{matrix}\right\}_2$ bildet den wichtigsten Repräsentanten darunter. Es kommt entweder als Teig (en pâte), oder in Form eines bräunlichen Pulvers in den Handel, welches unlöslich in kaltem, nur wenig löslich in heissem Wasser ist, mit Eisenbeizen schön grüne, lichtechte und gegen die meisten in Frage kommenden Reagentien widerstandsfähige Lacke bildet, die nur durch starke Reductionsmittel, welche die Nitrosogruppe in die Amidogruppe zu verwandeln vermögen, entfärbt werden.

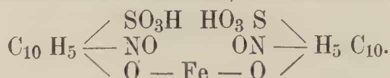
Diese Verbindungen aus Eisen und Dinitrosoresorcin verhalten sich aber in vieler Beziehung so widerstandsfähig, dass man vielleicht dazu berechtigt ist, sie als metallorganische Verbindungen anzusehen. Kalilauge löst nämlich nicht nur das Dinitrosoresorcin, sondern auch dessen Eisenverbindung unverändert auf, und das Dinitrosoresorcin ist im Stande, sogar Eisenoxydul- und Eisenoxyd-Salze mit starken Säuren, wie Schwefelsäure, Salzsäure etc. zu zerlegen und daraus schwerlösliches Dinitrosoresorcin-Eisen zu fällen.

Auch alle anderen Verbindungen des Dinitrosoresorcin mit Schwermetallen sind fast unlöslich in Wasser; sie sind aber, höchstens mit Ausnahme der gelbbraunen Chromverbindung, ohne Bedeutung. Das Dinitrosoresorcin scheint auch Wolle und Seide zu färben.

Das α-Mononitroso-β-Naphtol besitzt ähnliche Eigenschaften, wie das Dinitrosoresorcin $C_{10} H_6 \left\langle \begin{matrix} O \\ | \\ NOH, \end{matrix} \right.$ es färbt Eisenbeizen olive, ist aber weniger widerstandsfähig, wie das Dinitrosoresorcin.

Durch Einwirkung von salpetriger Säure auf β-Naphtolmonosulfosäure (Schäffer'sche Säure) entsteht eine Mononitroso-β-Naphtol-monosulfosäure. Bringt man diese

Nitroso-β-Naphtolsulfosäure mit Eisensalzen zusammen, so werden in zwei Molecülen derselben die Wasserstoffe der Hydroxyle durch ein Atom Eisen ersetzt, es entsteht eine Verbindung



In dieser Verbindung kann der Wasserstoff der Sulfogruppe ebenfalls durch Metalle ersetzt werden; behandelt man nun ein solches basisches Salz der Nitroso-β-Naphtol-β-sulfosäure mit Mineralsäuren oder Alkalien, so wird das den Wasserstoff der Sulfogruppe substituirende Atom Metall, nicht aber das Atom Eisen, das in die Hydroxyle eingetreten ist, abgeschieden. Dieser letztere Umstand, der es wahrscheinlich macht, dass man auch hier in dieser Eisenverbindung kein gewöhnliches Salz, sondern im wirklichen Sinne eine metallorganische Verbindung vor sich hat, macht auch diese Nitrososulfosäure zu einem werthvollen Farbstoff. Mit Eisensalzen gebeizte Stoffe können auf diese Weise äusserst widerstandsfähig und zugleich äusserst lichtecht grün gefärbt werden.

V. Capitel.

Azofarbstoffe. — Azokörper. — Diazokörper. — Azoxybenzol, Azobenzol und Hydrazobenzol. — Amidoazobenzol und Oxyazobenzol. — Diazosalze und deren Verhalten. Sandmeyer'sche Reaction. — Amidoazobenzol und Diazoamidobenzol. — Aethyldiazoamidobenzol und Dimethylamidoazobenzol. — Chrysoïdin. — Chrysoïn oder Tropäolin O. — Orange I und Orange II. — Tropäolin OO, Metanilgelb und Orange III. — Echtroth. — Ponceaux. — Tetrazoponceaux, Biebricher Scharlach und Croceïn 3 B. — Reactionen der Azofarbstoffe mit Schwefelsäure. — Spaltung der Azofarbstoffe. — Bismarckbraun oder Triamidoazobenzol. — Jaune solide Poirrier. — Curcumin, Carthamin und Bixin. — Benzidinfarbstoffe. — Congoroth. — Chrysamin. — Benzopurpurin B und Benzopurpurin 4 B. — Azoblau und Benzoazurin. — Gemischte Benzidinfarbstoffe, Congogelb. — Naphtolschwarz. — Wollschwarz. — Azarin. — Thioazofarbstoffe. — Tartrazin. — Uebersicht der wichtigsten Azofarbstoffe.

Keine andere Farbstoffklasse enthält so viele Glieder und ist so mannigfach, was Farbe anbelangt, wie die der Azofarbstoffe. Mehr als hundert derselben kommen heute in den Handel und es vergeht fast kein Tag, dass diese Zahl sich nicht vergrössert.

Diese heute so allgemein angewandten Azofarbstoffe sind mit Ausnahme eines einzigen, des Bismarckbrauns erst seit kurzer Zeit in Verwendung. Erst im Jahre 1876 begann die Darstellung im Grossen mit dem Chrysoïdin von Witt und Caro und den Oranges von Williams, Thomas und Dower und von Poirrier, ohne dass man damals eine Vorstellung von der hohen Bedeutung hatte, die diese Farbstoffe heute erlangt haben. Der Grund, dass die Azofarbstoffe so verhältnissmässig spät in die Industrie eingeführt wurden, liegt darin, dass die Darstellung derselben lange Zeit eine schwierige und umständliche war, während mit den heutigen Erfahrungen die Herstellung eines Azofarbstoffs, wohl die einfachste chemische Operation ist, die es giebt, welche, vorausgesetzt dass die von der Theorie vorgeschriebenen Mengenverhältnisse eingehalten werden, quantitative Ausbeute liefert.

Alle Azoderivate enthalten die Azogruppe —N=N—.

Sättigen sich die beiden freien Affinitäten derselben mit Phenylgruppen ab, so entsteht das Prototyp aller Azoderivate, das Azobenzol $C_6H_5 - N = N - C_6H_5$.

Zu höheren Homologen des Azobenzols und zu analogen Körpern gelangt man, wenn man an die Stelle der Phenylgruppen andere Gruppen, wie die Tolyl-, Xylyl-, Naphtylgruppe etc. treten lässt, es resultiren auf diese Weise $CH_3-C_6H_4 - N = N - C_6H_4-CH_3$ die Azotoluole,

$$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix} > C_6H_3 - N = N - C_6H_3 < \begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}$$ die Azoxylole,

$C_{10}H_7 - N = N - C_{10}H_7$ die Azonaphtaline etc.

Treten zwei verschiedene Gruppen an die freien Affinitäten der Azogruppe, so entstehen die gemischten Azokörper, wie z. B. das Phenylazotoluol $C_6H_3 - N = N - C_6H_4 - CH_3$ oder das Phenylazonaphtalin $C_6H_5 - N = N - C_{10}H_7$.

Die Zahl der möglichen, gemischten Azoderivate ist fast unerschöpflich; alle aromatischen Kohlenwasserstoff-Radikale können solche bilden.

Die beiden freien Affinitäten der Azogruppe können sich aber auch in der Weise absättigen, dass nur die eine mit einem Kohlenstoffatom verknüpft ist, während sich an die andere ein saures oder basisches Atom oder eine saure oder basische Atomgruppe von andern Elementen (Chlor, Brom, Jod, Stickstoff, Schwefel etc.) anlagert.

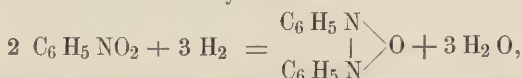
Man ist nun übereingekommen derartige Körper als Diazoderivate zu bezeichnen. Beispiele von Diazoderivaten sind das Diazobenzolchlorid $C_6H_5 - N = N - Cl$, das Diazobenzolnitrat $C_6H_5 - N = N - NO_3$ und das Diazoamidobenzol $C_6H_5 - N = N - NH - C_6H_5$; das letztere ist nicht zu verwechseln mit dem isomeren Amidoazobenzol, welches die Formel $C_6H_5 - N = N - C_6H_4NH_2$ besitzt und demnach nur ein gewöhnliches Substitutions-Derivat des Azobenzols ist.

Ohne immer Farbstoffe zu sein, sind doch alle Azoderivate gefärbt und werden stets zu Farbstoffen, wenn in die Kohlen-

wasserstoffreste eine salzbildungsfähige Gruppe eintritt. So ist z. B. die alkoholische Lösung des Azobenzols schön gelbroth gefärbt, aber weder Seide noch Wolle werden durch sie gefärbt. Führt man aber in einen Benzolkern des Azobenzols die Amidogruppe ein, so gelangen wir zu dem bereits erwähnten Amidoazobenzol, das ein schön gelber Farbstoff ist.

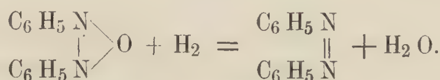
Für das Azobenzol ergiebt die Analyse nur die empirische Formel $C_6 H_5 N$; aus der Dampfdichte resultirt jedoch, abgesehen davon, dass ein Körper $C_6 H_5 \cdot N$ nach unseren heutigen Anschauungen nicht existenzfähig wäre, dass diese Formel zu verdoppeln ist.

Das Azobenzol entsteht aus dem Nitrobenzol durch nascirenden Wasserstoff, bei Abwesenheit von Säuren (siehe p. 19). Gebraucht man als Reductionsmittel Natriumamalgam, so entsteht zunächst Azoxybenzol



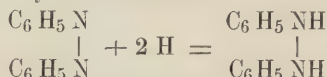
$$2\ C_6 H_5 NO_2 + 3\ H_2 = \begin{array}{c} C_6 H_5 N \\ | \\ C_6 H_5 N \end{array} \!\!> O + 3\ H_2 O,$$

und dies geht erst durch weitere Reduction in Azobenzol über.



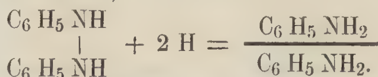
$$\begin{array}{c} C_6 H_5 N \\ | \\ C_6 H_5 N \end{array} \!\!> O + H_2 = \begin{array}{c} C_6 H_5 N \\ \| \\ C_6 H_5 N \end{array} + H_2 O.$$

Ist ein Ueberschuss des Reductionsmittels vorhanden, so entsteht aus dem Azobenzol, unter Addition von zwei Atomen Wasserstoff, das Hydrazobenzol



$$\begin{array}{c} C_6 H_5 N \\ | \\ C_6 H_5 N \end{array} + 2\ H = \begin{array}{c} C_6 H_5 NH \\ | \\ C_6 H_5 NH \end{array}$$

und dieses zerfällt schliesslich unter Aufnahme von abermals zwei Wasserstoffatomen, in zwei Molecüle Anilin.



$$\begin{array}{c} C_6 H_5 NH \\ | \\ C_6 H_5 NH \end{array} + 2\ H = \frac{C_6 H_5 NH_2}{C_6 H_5 NH_2}.$$

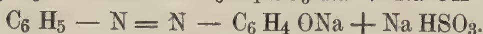
Diese ganze Reihe von Körpern, die den Uebergang vom Nitrobenzol zum Anilin darstellt, kann aber auch auf umgekehrtem Wege erhalten werden. Oxydirt man das Anilin mit Kaliumpermanganat, so erhält man zunächst Hydrazobenzol, dann Azobenzol und endlich Azoxybenzol. Neben allen diesen

Körpern entsteht jedoch immer etwas Anilinschwarz, dessen empirische Formel der des Azobenzols isomer ist. Als Reductionsmittel zur Darstellung der Azokörper, dient am häufigsten Zinkstaub und Kali- oder Natronlauge, ebenso Zinnoxydulkalium (besonders zur Reduction von Nitrosulfosäuren); in vielen Fällen wirkt schon alkoholische Kalilauge reducirend.

Die Wasserstoffatome des Azobenzols können durch verschiedene Gruppen oder Atome ersetzt werden. So entsteht durch Behandeln des Azobenzols mit Salpetersäure das Nitroazobenzol $C_6H_5 - N = N - C_6H_4 - NO_2$, welches bei der Reduction Amidoazobenzol liefert. Behandelt man das Amidoazobenzol mit salpetriger Säure und kocht hierauf mit Wasser, so entsteht das Oxyazobenzol $C_6H_5 - N = N - C_6H_4OH$; dies wird aber auch erhalten, wenn man das Azobenzol in eine Monosulfosäure überführt und diese mit Aetznatron schmilzt.



$$C_6H_5 - N = N - C_6H_4SO_3Na + NaOH =$$

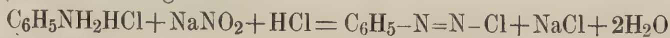


$$C_6H_5 - N = N - C_6H_4ONa + NaHSO_3.$$

Das Amidoazobenzol und das Oxyazobenzol sind wieder die einfachsten Vertreter jener beiden Klassen, die zusammen die Abtheilung der Azofarbstoffe darstellen, nämlich der Amidoazo- und der Oxyazofarbstoffe.

Die angeführte Darstellungsweise des Amidoazobenzols sowohl, wie des Oxyazobenzols, lässt sich jedoch im Grossen nicht leicht durchführen und wird die grosse Zahl der Azofarbstoffe stets in der Weise gewonnen, dass man zunächst Diazokörper darstellt.

Behandelt man ein Salz eines primären aromatischen Amins in wässeriger Lösung mit Natriumnitrit und Salzsäure, so entsteht das Salz eines Diazoderivates, das in den meisten Fällen in Lösung bleibt.



$$\underbrace{C_6H_5NH_2HCl}_{\text{Salzsaures Anilin.}} + NaNO_2 + HCl = \underbrace{C_6H_5-N=N-Cl}_{\text{Diazobenzolchlorid.}} + NaCl + 2H_2O$$

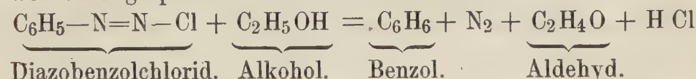
Das Behandeln der primären Amine mit salpetriger Säure muss stets unter Kühlung mit Eis vorgenommen werden, da alle Diazokörper bei gewöhnlicher Temperatur leicht zersetzlich sind.

Die Lösungen von Diazosalzen, die aus Aminen mit Natriumnitrit und Salzsäure erhalten werden, sind sehr reactionsfähig, ohne dass die beigemengten Salze, wie beispielsweise Kochsalz, in irgend welcher Weise hindernd im Wege ständen.

Zur Erkenntniss dieser Thatsache ist man ziemlich spät gelangt. Ehemals isolirte man die Diazoverbindungen, bevor man sie weiter verarbeitete, wozu die Amine in Schwefelsäure gelöst, mit gasförmiger salpetriger Säure behandelt und dann mit einem Gemisch aus Alkohol und Aether das gebildete Diazosalz gefällt wurde.

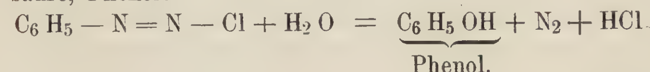
Alle Diazosalze explodiren auf höhere Temperatur erhitzt mit grosser Heftigkeit und besonders das chlorchromsaure Diazobenzol, welches entsteht, wenn man eine Lösung von Diazobenzolchlorid in eine salzsaure Kaliumbichromatlösung giesst, ist bemerkenswerth durch seine Explosionsfähigkeit.

Kocht man das Diazobenzolchlorid in alkoholischer Lösung, so tritt vollständige Zersetzung ein, Stickstoff und Chlor werden abgespalten und es entsteht Benzol:



$$\underbrace{C_6H_5{-}N{=}N{-}Cl}_{\text{Diazobenzolchlorid.}} + \underbrace{C_2H_5OH}_{\text{Alkohol.}} = \underbrace{C_6H_6}_{\text{Benzol.}} + N_2 + \underbrace{C_2H_4O}_{\text{Aldehyd.}} + HCl$$

Erhitzt man dagegen dasselbe mit Wasser, so entsteht, ebenfalls unter Stickstoffentwickelung und Bildung von Salzsäure, Phenol:

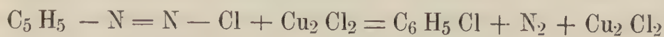


$$C_6H_5 - N = N - Cl + H_2O = \underbrace{C_6H_5OH}_{\text{Phenol.}} + N_2 + HCl$$

Wie das Diazobenzol verhalten sich alle anderen bekannten Diazoderivate. Zu den beiden angeführten Reactionen, die vielfach zur Darstellung von Kohlenwasserstoffen und Phenolen angewandt werden, kommt noch eine dritte, von Sandmeyer kürzlich näher ausgearbeitete hinzu, mittelst der man leicht die Monohalogen- und Cyansubstitutionsproducte der aromatischen Kohlenwasserstoffe erhalten kann.

Kocht man nämlich die Diazoverbindungen, beispielsweise Diazobenzolchlorid mit einer wässerigen Kupferchlorürlösung, so entweicht Stickstoff und entsteht Monochlorbenzol, das bequem durch Abdestilliren im Wasserdampfstrom gewonnen

werden kann. Das angewandte Kupferchlorür findet sich unverändert nach beendeter Reaction wieder vor.



$$C_5H_5 - N = N - Cl + Cu_2Cl_2 = \underbrace{C_6H_5Cl}_{\text{Monochlorbenzol.}} + N_2 + Cu_2Cl_2$$

Ersetzt man das Kupferchlorür durch das Bromür oder Cyanür, so entsteht das dem Monochlorbenzol entsprechende Monobrombenzol, C_6H_5Br, Monocyanbenzol oder Benzonitril C_6H_5CN *)

Ehe man die Sandmeyer'sche Reaction kannte, wurden Jodide der Kohlenwasserstoffe gewöhnlich aus den Diazosulfaten oder Nitraten durch Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure dargestellt:



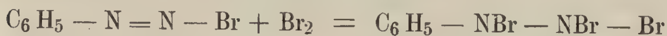
$$C_6H_5 - N = N - SO_4H + HJ = C_6H_5J + N_2 + H_2SO_4$$

Chlorsubstitutionsproducte werden auch durch Erhitzen der Platindoppelsalze der Diazochloride mit trockener Soda und Kochsalz erhalten.



$$(C_6H_5 - N = N - Cl)_2PtCl_4 = 2\,C_6H_5Cl + N_2 + 2\,Cl_2 + Pt.$$

Behandelt man Diazobromide mit Brom, so wird die eine der beiden Bindungen der Azogruppe gelöst und an jedem Stickstoffatom ein Atom Brom addirt.



$$\underbrace{C_6H_5 - N = N - Br}_{\text{Diazobenzolbromid.}} + Br_2 = \underbrace{C_6H_5 - NBr - NBr - Br}_{\text{Diazobenzolperbromid.}}$$

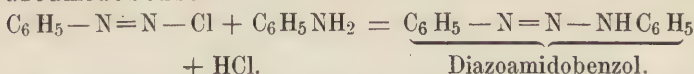
Die auf diese Weise entstehenden Perbromide geben bei der Destillation mit kohlensaurem Natron oder besser beim Kochen mit Alkohol die Monobromsubstitutionsproducte der betreffenden Kohlenwasserstoffe: $C_6H_5N_2Br_3 = C_6H_5Br + N_2 + Br_2$. Diejenige Reaction der Diazokörper, welche die ausgedehnteste Anwendung findet und nach welcher alle Azofarbstoffe mit Ausnahme des Bismarckbraun dargestellt werden, besteht in der Einwirkung derselben auf Amine und Phenole.

Vereinigt man in einer Kältemischung eine wässerige Lö-

*) Erhitzt man das Benzonitril mit Kalilauge, so erhält man Benzoësäure C_6H_5COOH, die man somit auf diese interessante Weise vom Anilin ausgehend synthetisch gewinnen kann.

4*

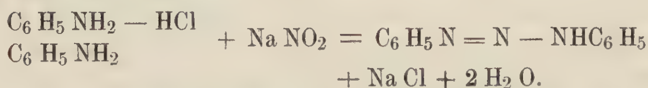
sung von Diazobenzolchlorid mit Anilin, so entsteht das Diazoamidobenzol



$$C_6H_5-N=N-Cl + C_6H_5NH_2 = \underbrace{C_6H_5-N=N-NHC_6H_5}_{\text{Diazoamidobenzol.}} + HCl.$$

Fügt man zur Beseitigung der Salzsäure, da dieselbe, wie alle Mineralsäuren die Condensation in einem gewissen Masse verhindert, Natriumacetat hinzu, so entsteht freie Essigsäure und das Diazoamidobenzol scheidet sich in tief gelb gefärbten Flocken ab.

Das Diazoamidobenzol bildet sich aber auch direct, wenn man Natriumnitrit und Natriumacetat zu einer concentrirten Lösung von Anilinchlorhydrat hinzufügt oder ein Gemisch aus zwei Molecülen Anilin und einem Molecül Salzsäure mit Nitrit allein versetzt.

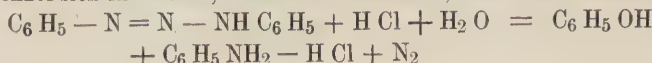


$$\begin{matrix} C_6H_5NH_2 - HCl \\ C_6H_5NH_2 \end{matrix} + NaNO_2 = C_6H_5N=N-NHC_6H_5 + NaCl + 2\,H_2O.$$

Das Diazoamidobenzol zeigt eine sonderbare Molecularumlagerung; wird es nämlich in trockenem Zustande bei Gegenwart von Anilin und einer kleinen Quantität Anilinchlorhydrat auf 40—50° erhitzt, so verwandelt es sich in seine metamere Verbindung, das Amidoazobenzol oder Anilingelb;

$$C_6H_5-N=N-NHC_6H_5 = C_6H_5-N=N-C_6H_4NH_2$$

diese Umwandlung erfolgt in kurzer Zeit, sie ist unter günstigen Bedingungen in wenigen Stunden vollendet. Dies so erhaltene Amidoazobenzol ist identisch mit demjenigen, welches durch Reduction des Mononitroazobenzols entsteht. Ein Hauptunterschied zwischen dem Diazoamido- und dem Amidoazobenzol, besteht darin, dass das Amidoazobenzol mit einer Säure erhitzt sich unter Bildung eines Salzes löst, welches die wässerige Lösung schön roth färbt, während das Diazoamidobenzol sich in Phenol, Anilin und Stickstoff, nach der Gleichung

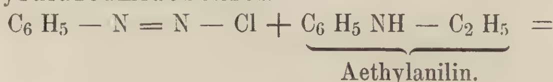


$$C_6H_5-N=N-NHC_6H_5 + HCl + H_2O = C_6H_5OH + C_6H_5NH_2 - HCl + N_2$$

zersetzt.

Die Diazochloride vereinigen sich ausser mit den primären auch mit den secundären aromatischen Aminen und

geben mit denselben substituirte Diazoamidokörper; so entsteht z. B. aus Diazobenzolchlorid und Monoäthylanilin das Aethyldiazoamidobenzol.



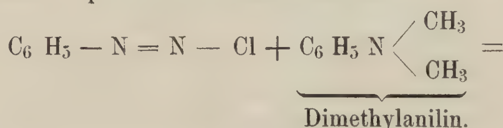
$$C_6H_5 - N = N - Cl + \underbrace{C_6H_5NH - C_2H_5}_{\text{Aethylanilin.}} =$$



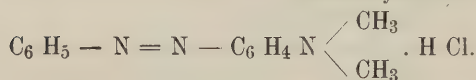
$$\underbrace{C_6H_5 - N = N - N \begin{cases} C_2H_5 \\ C_6H_5 \end{cases}}_{\text{Aethyldiazoamidobenzol.}} + HCl.$$

Mit Säuren zersetzt sich dasselbe analog dem Diazoamidobenzol in Phenol, Aethylanilin und Stickstoff.

Lässt man ein Diazochlorid auf ein tertiäres aromatisches Amin einwirken, so verläuft die Reaction anders, wie bei den primären und secundären Aminen, es entsteht nicht zunächst ein Diazoamidoderivat, sondern gleich direct ein Substitutionsproduct des Amidobenzols:



$$C_6H_5 - N = N - Cl + \underbrace{C_6H_5N \begin{cases} CH_3 \\ CH_3 \end{cases}}_{\text{Dimethylanilin.}} =$$



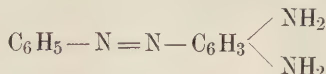
$$\underbrace{C_6H_5 - N = N - C_6H_4N \begin{cases} CH_3 \\ CH_3 \end{cases} . HCl.}_{\text{Salzsaures Dimethylamidoazobenzol.}}$$

Das Dimethylamidoazobenzol ist eine schwache Base, deren Chlorhydrat schon durch Wasser zerlegt wird; es ist identisch mit jenem Dimethylamidoazobenzol, welches durch Einwirkung von Jodmethyl auf Amidoazobenzol erhalten werden kann.

Ebenso wie die tertiären Amine verhalten sich auch die primären Amine des Naphtalins, sie bilden mit den Diazochloriden direct Amidoazoverbindungen, die sich als dunkelroth gefärbte, metallisch grün glänzende Krystalle abscheiden.

Von den Diaminen vereinigen sich weder die Ortho- noch die Paraderivate mit Diazosalzen, sondern nur die Metaderivate und zwar entstehen dadurch Diamidoazokörper,

deren einfachster das Diamidoazobenzol ist, welches aus einem Molecül Diazobenzolchlorid und einem Molecül Metaphenylendiamin entsteht. Das Diamidoazobenzol

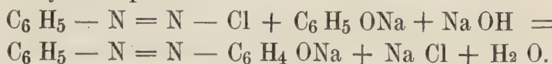


$$C_6H_5-N=N-C_6H_3\langle{}^{NH_2}_{NH_2}$$

stellt eine rothe Krystallmasse dar; es bildet sehr beständige Salze, die Wolle und Seide orangegelb färben, und kommt unter dem Namen Chrysoïdin als Farbstoff in den Handel.

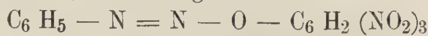
Das Amidoazobenzol oder Anilingelb ist ebenfalls ein sehr schöner und verhältnissmässig lichtechter Farbstoff, aber er verträgt die Einwirkung selbst der schwächsten Säuren nicht, mit denen er sofort rothgefärbte Salze giebt, die sich schon beim Liegen an der Luft oder beim Waschen mit Wasser zersetzen; aus diesen Gründen wird das Anilingelb heute nicht mehr in der Färberei angewandt.

Die Diazochloride vereinigen sich mit den meisten Phenolen zu Oxyazokörpern.



$$C_6H_5-N=N-Cl+C_6H_5ONa+NaOH=$$
$$\underbrace{C_6H_5-N=N-C_6H_4ONa}_{\text{Oxyazobenzolnatrium.}}+NaCl+H_2O.$$

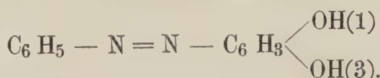
Phenole mit stark saurem Charakter, wie die Pikrinsäure oder das Paranitrophenol, liefern keine Oxyazokörper, sondern nur Salze, die den Diazoamidokörpern an die Seite gestellt werden können, wenn man die Oxyazokörper als saure Analoge der Amidoazoverbindungen auffasst:



$$\underbrace{C_6H_5-N=N-O-C_6H_2(NO_2)_3}_{\text{Pikrinsaures Diazobenzol.}}$$

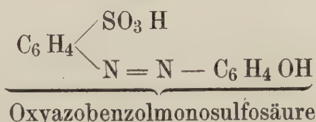
Die Condensation der Diazoverbindungen mit den Phenolen muss in alkalischer Lösung vorgenommen werden. Man verfährt in der Weise, dass man das Phenol in der berechneten Menge Alkali löst und im dünnen Strahle die Lösung des Diazosalzes einfliessen lässt; dadurch dass man der Phenollösung eine geringe Menge überschüssigen Aetzkalis oder besser Natriumcarbonats zusetzt, hat man die Gewissheit, stets in alkalischer Lösung zu arbeiten.

Das Oxyazobenzolnatrium ist orangegelb; noch etwas röther ist das aus Resorcin und Diazobenzolchlorid entstehende Dioxyazobenzolnatrium oder Sudan G.



$$C_6H_5 - N = N - C_6H_3 \begin{cases} OH(1) \\ OH(3). \end{cases}$$

Sowohl das Dioxy- als auch das Oxyazobenzol sind in Wasser zu schwer löslich, als dass sie in der Färberei verwendet werden könnten. Man kann dieselben aber auf demselben Wege, auf welchen man die meisten Farbstoffe wasserlöslich machen kann, auch löslich machen, indem man nämlich Sulfogruppen einführt. In den meisten Fällen geschieht dies dadurch, dass man den fertig gebildeten Farbstoff mit rauchender Schwefelsäure erhitzt. Auf diese Weise erhält man z. B. leicht eine Oxyazobenzolmonosulfosäure aus Oxyazobenzol,

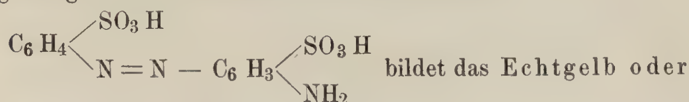


$$\underbrace{C_6H_4 \begin{cases} SO_3H \\ N = N - C_6H_4OH \end{cases}}_{\text{Oxyazobenzolmonosulfosäure}}$$

eine Amidoazobenzolsulfosäure aus Amidoazobenzol.

$$C_6H_4 \begin{cases} SO_3H \\ N = N - C_6H_4NH_2. \end{cases}$$

Das Natronsalz der letzteren, gemengt mit dem Natronsalz der Disulfosäure:



$$C_6H_4 \begin{cases} SO_3H \\ N = N - C_6H_3 \begin{cases} SO_3H \\ NH_2 \end{cases} \end{cases}$$

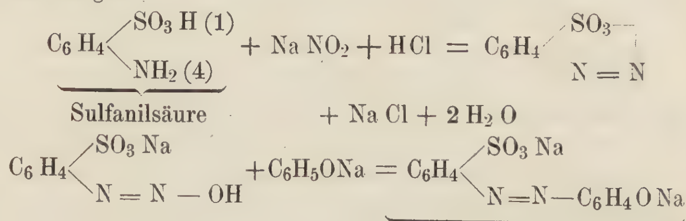
bildet das Echtgelb oder Jaune solide S des Handels.

Allein in vielen Fällen ist die Sulfonirung bei den Azoderivaten keine glatte, besonders gewöhnliche Schwefelsäure wirkt leicht zerstörend und fast immer sind die durch Sulfonirung aus Oxyazo- oder Amidoazoverbindungen erhaltenen wasserlöslichen Azofarbstoffe etwas stumpf und haben weniger Feuer.

Die Herstellung von sulfonirten Azofarbstoffen kann aber besser in der Weise erreicht werden, dass man entweder sul-

fonirte Amine diazotirt und mit Aminen oder Phenolen combinirt, oder die Diazoverbindungen von (nicht sulfonirten) Aminen auf Phenol- oder Amidosulfosäuren einwirken lässt, oder endlich die beiden letzteren Körperklassen mit den erwähnten Diazosulfosäuren vereinigt.

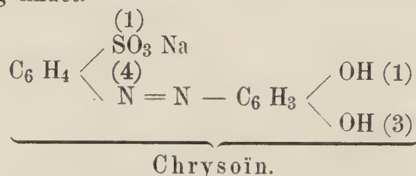
Die Sulfosäure des Oxyazobenzols erhält man z. B. aus Sulfanilsäure und Phenol nach den folgenden beiden Gleichungen:



$$\underbrace{C_6H_4\begin{cases}SO_3H\ (1)\\NH_2\ (4)\end{cases}}_{\text{Sulfanilsäure}} + NaNO_2 + HCl = C_6H_4\begin{cases}SO_3-\\N=N\end{cases} + NaCl + 2\,H_2O$$

$$C_6H_4\begin{cases}SO_3Na\\N=N-OH\end{cases} + C_6H_5ONa = \underbrace{C_6H_4\begin{cases}SO_3Na\\N=N-C_6H_4ONa\end{cases}}_{\text{Oxyazobenzolsulfosaures Natron.}}$$

Die Diazobenzolsulfosäure ist aus ihren Salzen frei gemacht als solche nicht existenzfähig, die stark saure Sulfogruppe vereinigt sich mit der Azogruppe unter Austritt von Wasser zu einem geschlossenen Ringe, der bei der Salzbildung wieder gelöst wird. Auf dieselbe Weise, wie aus der Sulfanilsäure, beziehungsweise der Paradiazobenzolsulfosäure und Phenol Oxyazobenzolsulfosäure entsteht, bildet sich aus Sulfanilsäure und Resorcin Dioxyazobenzolsulfosäure, deren Natronsalz unter den Namen Chrysoïn oder Tropäolin O Verwendung findet.



$$\underbrace{C_6H_4\begin{cases}\overset{(1)}{SO_3Na}\\\overset{(4)}{N}=N-C_6H_3\begin{cases}OH\ (1)\\OH\ (3)\end{cases}\end{cases}}_{\text{Chrysoïn.}}$$

Aus Sulfanilsäure und α-Naphtol entsteht das Sulfophenyl-azo-α-Naphtol oder die Azobenzol-α-Naphtolsulfosäure:

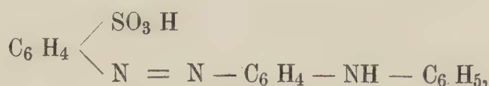


$$C_6H_4\begin{cases}SO_3H\\N=N-C_{10}H_6\,.\,OH\ (\alpha);\end{cases}$$

ihr saures Natriumsalz ist das Orange I oder Tropäolin 000 Nr. 1.

Mit β-Naphtol entsteht das Orange II oder Tropäolin 000 Nr. 2.

Mit Diphenylamin entsteht das Sulfophenylazophenylamidobenzol oder die Phenylamidoazobenzolsulfosäure



$$C_6H_4 \begin{cases} SO_3H \\ N = N - C_6H_4 - NH - C_6H_5, \end{cases}$$

deren Kaliumsalz das Tropäolin 00 oder Orange IV bildet, während ein isomerer Farbstoff aus Metaamidobenzolsulfosäure $C_6H_4 \begin{cases} SO_3H\ (1) \\ NH_2\ (3) \end{cases}$ und Diphenylamin unter der Bezeichnung Metanilgelb in den Handel kommt.

Endlich entsteht aus Sulfanilsäure und Dimethylanilin Dimethylamidoazobenzolsulfosäure, deren Ammoniumsalz ehemals als Orange III, Tropäolin D oder Helianthin verwandt wurde, aber wegen seines noch zu deutlich basischen Charakters und der dadurch bedingten grossen Empfindlichkeit gegen Säuren heute in der Färberei verlassen ist; als Indicator für die Maassanalyse erfreut es sich ebenso wie der entsprechende Aethylkörper einer ausgedehnten Anwendung.

Während alle die genannten Farbstoffe in wässeriger Lösung dargestellt werden und man sie aus diesen Lösungen durch Abkühlen und Aussalzen gewinnt, muss allein das Orange IV in alkoholischer Lösung erzeugt werden, da das Diphenylamin in Wasser unlöslich ist; sobald die Reaction beendet ist, scheidet sich die freie Sulfosäure als violette Krystallmasse ab, deren Salze sich mit orangegelber Farbe in Wasser lösen.

Ebenso wie das Anilin geben auch dessen Homologe mit Natriumnitrit und Salzsäure Diazoverbindungen, die einer weiteren Combination mit Aminen und Phenolen fähig sind.

Das α-Diazonaphtalin (aus α-Napthylamin) giebt mit β-Naphtol ein unlösliches blaustichiges Roth; die Diazonaph-

talinsulfosäure (aus Naphthionsäure) giebt einen Körper, welcher sich aus der schön rothen Lösung seiner Alkalisalze in Form eines braunen gelatinösen Niederschlags ausscheidet. Dieser Körper ist das Sulfoazonaphtalin-β-Naphtol oder die Oxyazonaphtalinsulfosäure

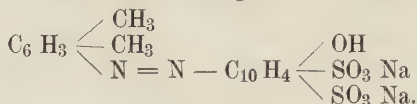


ihr Natriumsalz bildet das Echtroth oder Rocellin des Handels.

In den bisher besprochenen, löslichen Azofarbstoffen ist stets das Amin sulfonirt, man kann aber, wie schon erwähnt, lösliche Azofarbstoffe auch in der Weise erzeugen, dass man Diazochloride auf Phenolsulfonsäuren einwirken lässt. Auch hierdurch wird eine grosse Anzahl von Azofarbstoffen erzeugt, die mit den durch Combination von Amidosulfosäuren und Phenolen erhaltenen Farbstoffen isomer sind, sich von diesen aber meistens bedeutend, sowohl was ihre Nüance, als was ihre Färbekraft anbelangt, unterscheiden.

Als Beispiele dieser überaus zahlreichen Klasse mögen die Ponceaux erwähnt werden, welche die Firma „Farbwerke vormals Meister, Lucius und Brüning" zuerst in den Handel brachte und die aus den isomeren Xylidinen dargestellt werden, indem man diese Basen diazotirt und die Diazoxylolchloride in alkalischer Lösung auf die Natronsalze der beiden β-Naphtoldisulfosäuren (R und G) einwirken lässt.

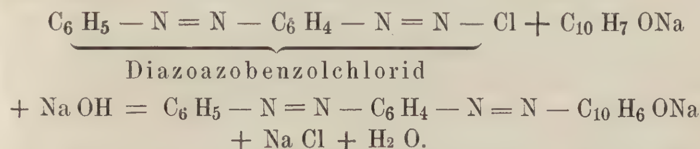
Man erhält so verschieden nüancirte, mehr oder minder feurige, rothe Farbstoffe der allgemeinen Formel



Das Amidoazobenzol kann auch als ein primäres Amin betrachtet werden, da es eine mit salpetriger Säure reactionsfähige Amidogruppe enthält; es bildet sich auf diese Weise das Diazoazobenzolchlorid oder Disazobenzolchlorid, welches mit Phenolen combinirt eine neue Reihe von Farb-

stoffen liefert, die die Azogruppe zwei Mal enthalten, und die man deshalb Tetrazofarbstoffe nennt.

So entsteht beispielsweise mit β-Naphtol ein in Wasser unlösliches Tetrazoponceau nach der Gleichung:



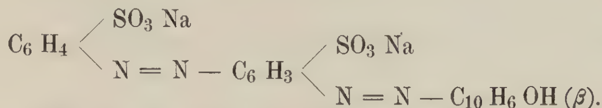
$$\underbrace{C_6H_5 - N = N - C_6H_4 - N = N - Cl}_{\text{Diazoazobenzolchlorid}} + C_{10}H_7ONa$$

$$+ NaOH = C_6H_5 - N = N - C_6H_4 - N = N - C_{10}H_6ONa + NaCl + H_2O.$$

Im allgemeinen besitzen die Tetrazofarbstoffe ein ausgesprocheneres Färbevermögen, wie die einfachen Azokörper.

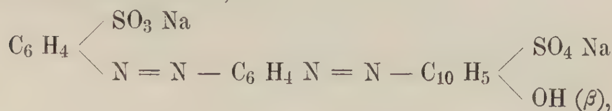
Auch hier wird Wasserlöslichkeit der Farbstoffe durch Anwendung sulfonirter Componenten erreicht. Man braucht z. B. in der letzten Reactionsgleichung das β-Naphtol nur durch eine seiner Disulfosäuren zu ersetzen, um ein wasserlösliches Ponceau (Ponceau SS extra) zu erhalten. In Folge seiner Schwerlöslichkeit in Wasser erfolgt die Diazotirung des Amidoazobenzols sehr langsam, man wendet deshalb fast stets Amidoazobenzol-Mono- oder Disulfosäure an, deren Salze leicht löslich sind.

Aus diesen wird der sogenannte „Biebricher Scharlach" erzeugt. Man behandelt Amidoazobenzoldisulfosäure (erhalten durch Sulfonirung von Amidoazobenzol) mit Salzsäure und Natriumnitrit und giesst in eine alkalische β-Naphtollösung ein. Durch Aussalzen scheidet man den Scharlach ab; derselbe besitzt die folgende Formel:



$$C_6H_4 \left\langle \begin{array}{l} SO_3Na \\ N = N - C_6H_3 \left\langle \begin{array}{l} SO_3Na \\ N = N - C_{10}H_6OH\ (\beta). \end{array} \right. \end{array} \right.$$

Die Amidoazobenzolmonosulfosäure giebt, diazotirt, mit der Baeyer'schen β-Naphtolmonosulfosäure ebenfalls einen schön rothen Farbstoff, das Croceïn 3 B:



$$C_6H_4 \left\langle \begin{array}{l} SO_3Na \\ N = N - C_6H_4N = N - C_{10}H_5 \left\langle \begin{array}{l} SO_4Na \\ OH\ (\beta), \end{array} \right. \end{array} \right.$$

welches sonach ein Isomeres des Biebricher Scharlachs darstellt.

Die einzelnen Ponceaux und Scharlachs lassen sich von einander durch den Farbenwechsel, den sie mit concentrirter Schwefelsäure erfahren, unterscheiden. Alle, die nur Sulfogruppen in den Benzolresten haben, werden mit concentrirter Schwefelsäure grün, enthält allein der Naphtalinkern die Sulfogruppe, so tritt Violettfärbung ein, während alle Farbstoffe, die in beiden Resten sulfonirt sind mit Schwefelsäure blau werden. So wird beispielsweise der Biebricher Scharlach grün, das Ponceau SS extra violett und das Croceïn blau.

Aber auch alle anderen Azofarbstoffe geben mit Schwefelsäure meist charakteristische Reactionen.

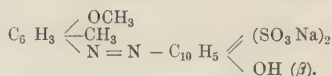
So wird das Diphenylaminorange violett, das Orange I rothviolett, das Orange II und das Coccinin*) ceriseroth etc. etc., während z. B. Tropäolin O seine ursprüngliche Farbe mit Schwefelsäure nicht verändert.

Wenn nun auch diese Reactionen mitunter einen wichtigen Anhaltspunkt zur Erkennung der einzelnen Farbstoffe liefern, so genügen sie doch in weitaus den meisten Fällen nicht, um die Natur eines Azofarbstoffes festzustellen, und man muss daher zu einem verlässlicheren Mittel greifen; ein solches ist die Spaltung durch reducirende Agentien.

Unterwirft man einen Azofarbstoff der Einwirkung von Zinnchlorür und Salzsäure, oder Zinnoxydulnatron, oder von Zinkstaub bei Gegenwart einer Säure oder eines Alkalis, so tritt stets Spaltung ein und zwar findet dieselbe an der Stelle der Azogruppe statt, deren beide Bin-

---

*) Farbstoff aus Diazomethylphenetol und β-Naphtoldisulfosäure R:

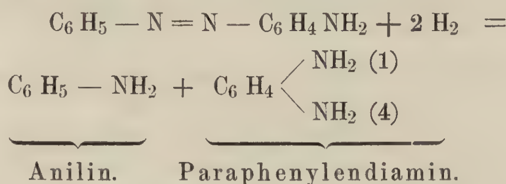


$$C_6H_3 \begin{cases} OCH_3 \\ CH_3 \\ N = N - C_{10}H_5 \begin{cases} (SO_3Na)_2 \\ OH\ (\beta). \end{cases} \end{cases}$$

dungen gelöst werden. Gleichzeitig treten je zwei Wasserstoffatome an die durch die gesprengte doppelte Bindung freigewordenen beiden Affinitäten der Stickstoffatome: es entsteht ein primäres Monamin und ein Diamin, wenn der Azofarbstoff ein Amidoazokörper war, und ein primäres Amin und ein Amidophenol, wenn ein Oxyazokörper vorgelegen hat.

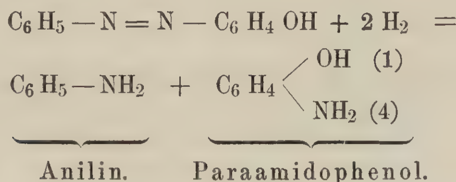
Das Amidoazobenzol liefert z. B. ein Molecül Anilin und ein Molecül Paraphenylendiamin. Aus der Bildung des letzteren ersehen wir, dass die Amidogruppe sich in der Parastellung zur Azogruppe befindet.

$$C_6H_5 - N = N - C_6H_4NH_2 + 2\,H_2 =$$



Das Oxyazobenzol giebt bei der Reduction Anilin und Paraamidophenol

$$C_6H_5 - N = N - C_6H_4OH + 2\,H_2 =$$

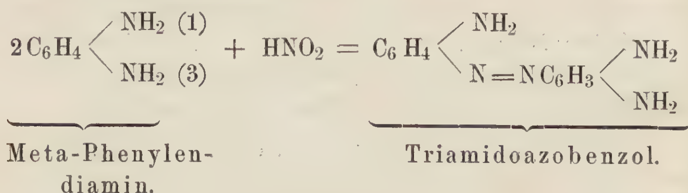


Waren Sulfogruppen in dem durch Reduction gespaltenen Azofarbstoff vorhanden, so erhält man Amidosulfosäuren und Amidophenolsulfosäure; in vielen Fällen, besonders bei Tetrazokörpern, ist dann die Trennung und Erkennung dieser Spaltungsproducte keine leichte.

Der einzige Azofarbstoff, der nicht aus Diazoderivaten dargestellt wird, ist das Triamidoazobenzol, dessen Chlorhydrat unter den Bezeichnungen Bismarckbraun, Phenylenbraun, Vesuvin etc. schon seit dem Jahre 1866 als Farbstoff angewandt wird.

Das Triamidoazobenzol wird durch Einwirkung von sal-

petriger Säure auf eine wässerige Lösung von Meta-Phenylendiaminchlorhydrat erhalten:*)



$$2\,C_6H_4\begin{cases}NH_2\ (1)\\NH_2\ (3)\end{cases} + HNO_2 = C_6H_4\begin{cases}NH_2\\N=N\,C_6H_3\begin{cases}NH_2\\NH_2\end{cases}\end{cases}$$

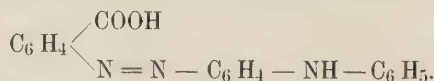
Meta-Phenylendiamin. Triamidoazobenzol.

Das Bismarckbraun des Handels stellt ein fast schwarzes Pulver dar, welches mitunter noch mit in Wasser unlöslichen Körpern verunreinigt ist.

Das Triamidoazobenzol bildet ein-, zwei- und dreisäurige Salze, von denen die ersteren gelb, die letzteren roth gefärbt sind; nur die zweisäurigen Salze sind beständig, die dreisäurigen, die durch einen Säureüberschuss entstehen, werden schon durch Wasser zerlegt.

Das Bismarckbraun wird hauptsächlich zum Färben von Baumwolle, die geringeren Sorten zum Färben von Leder angewandt.

Im allgemeinen sind die meisten Azofarbstoffe auf Baumwolle nicht seifenecht. Ein, wenigstens dem Seifen bei 60⁰ widerstehender Farbstoff wird seit einiger Zeit von den Firmen Poirrier und d'Alsace unter dem Namen Jaune solide in den Handel gebracht. Derselbe wird dargestellt, indem man Metaamidobenzoësäure diazotirt und den entstandenen Diazokörper auf Diphenylamin einwirken lässt; die Zusammensetzung dieses Gelbs entspricht daher der Formel:



$$C_6H_4\begin{cases}COOH\\N=N-C_6H_4-NH-C_6H_5.\end{cases}$$

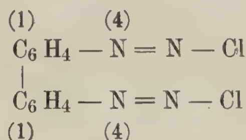
---

*) Wahrscheinlich bildet sich hierbei zunächst eine Diazoverbindung von der Formel $C_6H_4\begin{cases}N=N-Cl\\NH_2,\end{cases}$ die auf ein weiteres Molecül Phenylendiamin einwirkt.

Phenylamidoazobenzolcarbonsäure ist sein wissenschaftlicher Name.

Eine ganze Reihe von seifenechten Azofarbstoffen wird aber seit Kurzem aus dem Benzidin und dessen Homologen dargestellt. Alle diese Farbstoffe besitzen aber noch die weit merkwürdigere Eigenschaft, dass sie die Pflanzenfaser direct ohne Beizen seifenecht anfärben; ein solches Verhalten zeigten bisher nur sehr wenige Farbstoffe, wie die Safranine, das Methylenblau etc., deren Färbungen jedoch nicht fest und intensiv genug sind, um in der Färberei Verwendung zu finden, und es waren bis vor zwei Jahren wohl nur drei natürliche Farbstoffe, die zum Färben ungebeizter Baumwolle Anwendung finden konnten: Das Curcumin, der färbende Bestandtheil der Curcumawurzel, das Carthamin, der färbende Bestandtheil des Safflor und das Bixin, aus dem Rocou oder Orléans.

Behandelt man Benzidin in salzsaurer Lösung mit Natriumnitrit, so werden beide Amidogruppen in Diazogruppen übergeführt, es entsteht das Tetrazodiphenylchlorid.

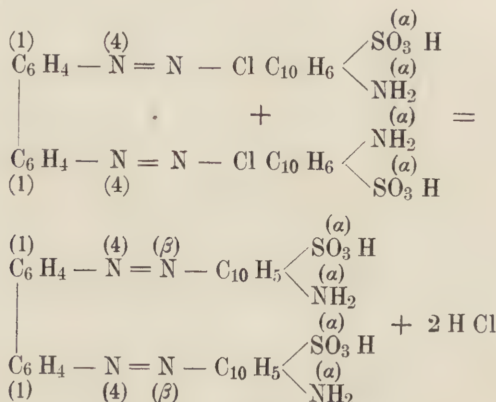


Wie das Benzidin (Diparaamidodiphenyl), verhält sich auch dessen Isomeres, das Diphenylin (Ortho-paraamidodiphenyl), sowie die höheren Homologen, unter denen im Grossen bis jetzt nur das o-Tolidin verwandt wird.

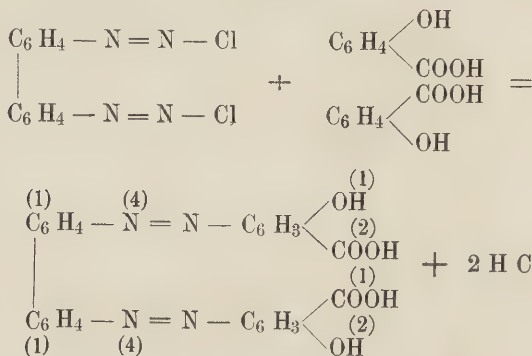
Wie alle Diazoverbindungen vereinigt sich das Tetrazodiphenylchlorid sowohl mit Aminen, als auch mit Phenolen zu Farbstoffen.

Lässt man ein Molecül Tetrazodiphenylchlorid auf zwei Molecüle α-Naphtylaminsulfosäure (Naphthionsäure) einwirken,

so entsteht ein rother Farbstoff, dessen Natronsalz das von Bötticher entdeckte Congoroth ist.



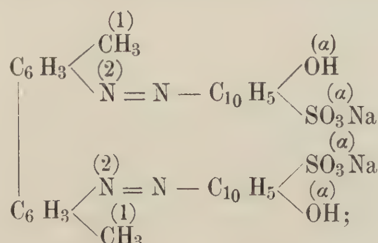
Wirkt ein Molecül Tetrazodiphenylchlorid auf zwei Moleciüle Salicylsäure ein, so entsteht ein feuriges Gelb, das Chrysamin oder Flavophenin.



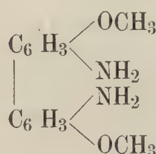
Ein anderes Roth, das Benzopurpurin B entsteht aus Tetrazoditolylchlorid (aus Tolidin) und β-Naphtylaminsulfosäure ein noch blaustichigeres, das Benzopurpurin 4 B aus Tetrazoditolylchlorid und Naphthionsäure.

Aber auch die ersten blauen Azofarbstoffe gehören dieser Gruppe an.

Aus Tetrazoditolyl und α-Naphtolsulfosäure (von Nevile & Winther) entsteht das Azoblau



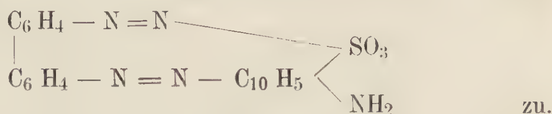
aus Tetrazodimethoxydiphenyl, durch Reduction von Nitroanisol $C_6H_4\langle{OCH_3 \atop NO_2}$ in alkalischer Lösung und Diazotirung des Dianisidins:



erhalten und α-Naphtolsulfosäure, entsteht gleichfalls ein blauer Farbstoff, das Benzoazurin.

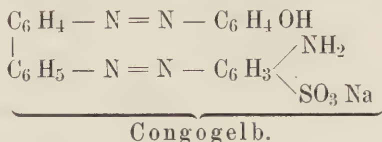
Bei der Darstellung aller dieser Farbstoffe ist es nothwendig, die Tetrazoverbindung längere Zeit auf das Amin oder Phenol einwirken zu lassen; man merkt im Verlaufe der Reaction genau, dass anfangs ein, von dem Endproducte vollkommen verschiedener Körper entsteht; die Ursache ist die, dass zunächst nur die eine Azogruppe des Tetrazokörpers in Reaction tritt und erst weit später auch die zweite zur Wirkung kommt. Diese Azokörper, in denen die eine Azogruppe noch unangegriffen ist, werden auch erhalten, wenn man ein Molecül des Tetrazokörpers mit einem Molecül eines Phenols oder Amins combinirt. Wendet man die Sulfosäure eines Amins an, so tritt gleichzeitig zwischen der unangegriffenen Azogruppe und der Sulfogruppe Anhydridbildung ein; so kommt beispielsweise dem Combinationsproducte aus einem

Molecül Tetrazodiphenyl und einem Molecül Naphthionsäure die Formel



zu.

Diese Azokörper sind ebenfalls Farbstoffe, sie sind ungemein reactionsfähig und vereinigen sich leicht mit einem zweiten Molecül des gleichen oder aber auch eines anderen Phenols oder Amins. Man kann auf diese Weise gemischte Azofarbstoffe erhalten, wie ein solcher beispielsweise das Congogelb ist, das aus einem Molecül Tetrazodiphenylchlorid, einem Molecül Sulfanilsäure und einem Molecül Phenol entsteht.



Congogelb.

Trotz der kurzen Zeit ihrer Einführung haben die Benzidinazofarbstoffe grosse Bedeutung für die Baumwollenfärberei erlangt, besonders seitdem es gelungen ist im Chrysamin, dem Benzoazurin und im Azoblau Farbstoffe zu finden, die auch durch Säuren nicht verändert werden. Das Congoroth und die beiden Benzopurpurine haben den Nachtheil, auch mit den schwächsten Säuren ihre Farbe, das erstere in ein dunkles Blau, die letzteren in ein Braun zu verändern. Diese Blau- beziehungsweise Braun-Färbung ist allerdings rasch vergänglich; schon durch Waschen mit Wasser oder, wenn die Säure flüchtig ist, durch Liegen an der Luft kommt die ursprüngliche Farbe wieder zum Vorschein.

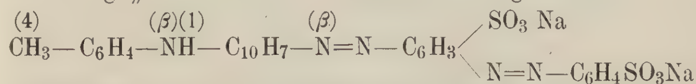
Das Chrysamin, das ein echter und auch säurebeständiger Farbstoff ist, hat den Nachtheil, äusserst empfindlich gegen Kupfersalze zu sein; eine Spur derselben genügt schon, das schöne hellgelb in ein unschönes Orange umzuwandeln. Färben und Auflösen des Chrysamins darf daher niemals in Kupfergefässen vorgenommen werden.

Die Benzidinfarbstoffe färben nicht nur Baumwolle ohne Beize, sondern einige unter ihnen, vorzüglich das Chrysamin,

wirken zugleich, wie Knecht gefunden hat, als Beize für andere Farbstoffe, wie für das Victoriablau, Fuchsin, Methylenblau, Alizarin, Methylviolett u. s. w., ein Umstand, der die Anwendbarkeit der Benzidinfarbstoffe wesentlich erhöht.

Auch die Darstellung vollkommen schwarzer Azofarbstoffe ist in neuerer Zeit gelungen. Ein solcher wird durch Einwirkung von Diazoazonaphtalinsulfosäure (aus Amidoazonaphtalinsulfosäure) auf Naphtolmonosulfosäure erhalten und wird unter der Bezeichnung Naphtolschwarz von der Firma Leop. Casella & Co. in den Handel gebracht.

Ein anderes Blau, welches so dunkel ist, dass es für unser Auge schwarz erscheint, wird seit Kurzem von der Actiengesellschaft für Anilinfabrikation durch Einwirkung von Diazoazobenzoldisulfosäure auf p-Tolyl-β-Naphtylamin*) $C_{10}H_7 - \overset{(\beta)(1)}{NH} - C_6H_4\overset{(4)}{CH_3}$ dargestellt und unter der Bezeichnung „Wollschwarz" in den Handel gebracht.



$$\overset{(4)}{CH_3} - C_6H_4 - \overset{(\beta)(1)}{NH} - C_{10}H_7 - \overset{(\beta)}{N} = N - C_6H_3 \begin{cases} SO_3Na \\ N = N - C_6H_4SO_3Na \end{cases}$$

Wollschwarz.

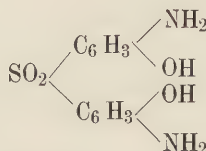
Eine interessante Eigenschaft der Azofarbstoffe hat vor einigen Jahren Prud'homme entdeckt. Die unlöslichen derselben können nämlich leicht in lösliche verwandelt werden, indem man sie mit Natrium- oder Kaliumbisulfit versetzt; sie vereinigen sich mit den Bisulfiten zu wasserlöslichen Verbindungen, die beim Erhitzen in den ursprünglichen Farbstoff, normales Natriumsulfit und schweflige Säure zerfallen. Bedruckt man mit einem auf diese Weise löslich gemachten Farbstoff gebeizten Stoff und dämpft nach dem Aufdrucken, so findet die Zerlegung in dieser Weise statt, und der Farbstoff vereinigt sich mit der Beize zu einem seifenfesten Lack.

Der erste Azofarbstoff der auf diese Weise löslich gemacht wurde, war das Orange II, das so behandelt, als

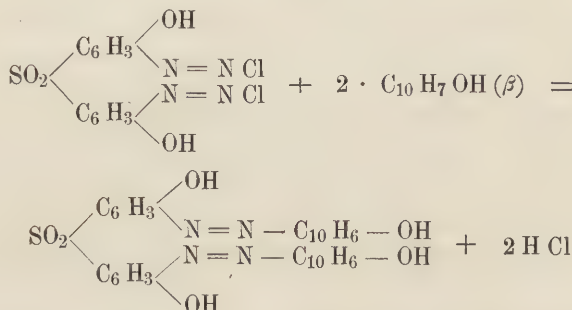
---

*) Das p-Tolyl-β-Naphtylamin wird durch Erhitzen von β-Naphtol mit p-Toluidinchlorhydrat auf 200° erhalten.

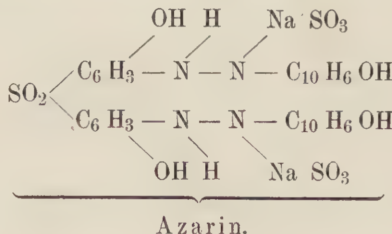
Narceïn in den Handel kommt. Diese Reaction war schon im Jahre 1882 entdeckt, aber nie veröffentlicht worden, vor Kurzem hat Spiegel sie wieder unabhängig von Prud-'homme aufgefunden, und wird dieselbe von der Firma Farbwerke vorm. Meister, Lucius und Brüning zur Darstellung eines neuen Farbstoffs, des Azarins angewandt. Dasselbe wird dargestellt, indem man das Diamidodioxybenzosulfon



diazotirt und das Diazoproduct mit β-Naphtol combinirt.



Behandelt man nun diesen Azofarbstoff mit Natriumbisulfit, so werden nach der Interpretation von Spiegel die doppelten Bindungen der beiden Azogruppen gelöst und gleichzeitig die Bestandtheile zweier Molecüle Natriumbisulfit addirt,



Azarin.

Das Azarin wird in Form einer Paste in den Handel gebracht, die der Alizarin-Paste täuschend ähnlich sieht. Die schön rothviolett gefärbten Thonerdelacke des Azarins sind vollkommen seifenecht und widerstandsfähig gegen Chlor, leider aber nicht lichtecht.

Nölting hat zuerst nachgewiesen, dass diazotirtes Thioanilin, $S\begin{cases} C_6H_4NH_2 \\ C_6H_4NH_2 \end{cases}$ sich mit Phenolen und mit Aminen zu Azofarbstoffen combiniren lässt.

Aus den beiden symmetrischen Thioparatoluidinen, welche aus Paratoluidin durch Erhitzen mit Schwefel erhalten werden, und aus dem Thiobenzidin lassen sich auf die gleiche Weise Azofarbstoffe darstellen.

Auch die Thiophenole, insbesondere die beiden Thionaphtole sind zur Herstellung von Azofarbstoffen angewandt worden.

Bis jetzt ist über die Vorzüge aller dieser schwefelhaltigen Azofarbstoffe*) näheres noch nicht bekannt.

Lässt man Phenylhydrazin und dessen Homologe etc. auf Dioxyweinsäure oder Carboxytartronsäure einwirken, so entstehen Condensationsproducte, deren Sulfosäuren gelbe bis orangerothe Farbstoffe sind.

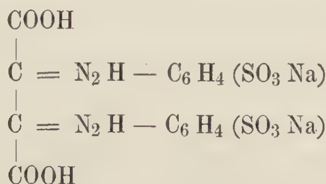
Die Reaction verläuft in zwei von einander trennbaren Stadien. In dem ersten derselben condensiren sich gleiche Molecüle der Dioxyweinsäure und des Hydrazins unter Bildung von Condensationsproducten von wenig ausgesprochenem Farbstoffcharakter. In dem zweiten Stadium vollzieht sich die Vereinigung dieser Condensationsproducte mit einem ferneren Molecül derselben oder einer anderen Hydrazinverbindung zu Farbstoffen. Aus Phenylhydrazin und seiner

---

*) Dieselben wurden kürzlich der Firma Dahl & Co. in Barmen patentirt.

p-Sulfosäuren erhält man rein gelbe, aus den Naphtylhydrazinen, sowie insbesondere den Sulfosäuren derselben orange bis orangerothe Farbstoffe. Tolyl- und Xylylhydrazine und deren Sulfosäuren geben gelbe Farbstoffe.

Der Farbstoff aus Phenylhydrazin und dessen Sulfosäuren wird von der Badischen Anilin- und Sodafabrik, von der das Verfahren patentirt worden ist, und der Gesellschaft für Chemische Industrie vormals Bindschedler, Busch & Co. unter dem Namen Tartrazin in den Handel gebracht. Das Tartrazin ist die Disulfosäure des Dioxyweinsäure-Dihydrazids oder der Diphenylizindioxyweinsäure, somit nachstehende Formel besitzt.



Das Tartrazin stellt ein orangegelbes in Wasser leicht lösliches, in Alkohol unlösliches Pulver dar; durch Säuren wird aus der wässerigen Lösung die freie Säure ausgefällt. Das Tartrazin ist ein geschätzter Wollenfarbstoff, welcher sich durch seine grosse Lichtechtheit auszeichnet. Der hohe Preis des Tartrazins steht seiner allgemeinen Anwendung leider noch hindernd im Wege.

Uebersicht der wichtigsten Azofarbstoffe.

Die folgende Tabelle bietet eine Uebersicht der wichtigsten Azofarbstoffe des Handels; sie giebt Handelsnamen, wissenschaftliche Bezeichnung und Constitutionsformel eines jeden dieser Farbstoffe, ebenso wie die Darstellungsweise, den Entdecker, die Zeit der Entdeckung und bei patentirten Farb-

stoffen die Patentnummer an. Endlich sind bei den meisten Farbstoffen die charakteristischen Reactionen angefügt, die der trefflichen Arbeit von O. N. Witt, so wie der weiteren Ausarbeitung, welche dieselbe durch R. Weingärtner erfahren hat, entnommen wurden.

Bei den Handelsnamen wurden die bekanntesten Synonyma berücksichtigt und so weit dies zu ermitteln gelang auch die Firma angeführt, von der der betreffende Name herrührt. Die wissenschaftlichen Bezeichnungen wurden nach dem Vorgange von Griess gebildet; die so gegebenen Namen haben vor den nach anderen Mustern gebildeten den Vorzug, dass sie die einzelnen Atomgruppen in derselben Reihenfolge nennen, wie sie in der Formel inne gehalten ist. Für die Azofarbstoffe der Congogruppe wurde auf Angabe von wissenschaftlichen Benennungen verzichtet, da sich auf keine Weise ein präciser Ausdruck in Worten für die Constitution dieser Körper finden liess.

Geordnet sind die einzelnen Farbstoffe nach der Diazoverbindung, aus der sie entstehen. Es folgen nach Aufführung des Mono-, Di- und Triamidoazobenzols und der Sulfosäuren des ersteren, die mit salzsaurem Diazobenzol und dessen Homologen (Diazotoluol, Diazoxylol), so wie mit analogen Körpern (Diazoanisol etc.) dargestellten Azofarbstoffe. Diesen schliessen sich die aus Diazobenzolsulfosäuren und deren Homologen gebildeten Farbstoffe an, worauf die aus den Diazonaphtalinen und dann die aus den Diazonaphtalinsulfosäuren entstehenden Körper aufgezählt sind. Bei den Tetrazofarbstoffen ist die gleiche Reihenfolge eingehalten, Diazoazobenzol, Diazoazobenzolsulfosäuren, Diazoazonaphtalin folgen aufeinander; diesen eigentlichen Tetrazofarbstoffen schliessen sich die Tetrazofarbstoffe der Congogruppe (aus Benzidin etc.) an und den Schluss bilden einzeln dastehende Farbkörper wie das Azarin und Gemische wie das Ponceau S, das Rouge français, das Azogelb etc.

Handelsname.	Wissenschaftliche Bezeichnung.	Formel.
Anilingelb.	Salzsaures Amidoazobenzol.	$C_6H_5 - \overset{(1)}{N = N} - C_6H_4 . \overset{(4)}{NH_2} . HCl$
Säuregelb. **Echtgelb.** **Echtgelb G.** **Säuregelb G.**	Gemenge der Natriumsalze der Amidoazobenzol-monosulfosäure und der Amido-azobenzol-disulfosäure.	$C_6H_4 \Big\langle \begin{matrix} SO_3Na \\ N = N - C_6H_4 - NH_2 \end{matrix}$ $C_6H_4 \Big\langle \begin{matrix} SO_3Na \\ N = N - C_6H_3 \Big\langle \begin{matrix} SO_3Na \\ NH_2 \end{matrix} \end{matrix}$
Säuregelb R. **Echtgelb R.**	Gemenge der Natriumsalze der Amidoazotoluol-mono- und disulfosäure.	$C_6H_3 \Bigg\langle \begin{matrix} CH_3 \\ N = N - C_6H_3 \Big\langle \begin{matrix} CH_3 \\ NH_2 \end{matrix} \\ SO_3Na \end{matrix}$ $C_6H_3 \Bigg\langle \begin{matrix} CH_3 \\ N = N - C_6H_2 \Bigg\langle \begin{matrix} CH_3 \\ NH_2 \\ SO_3Na \end{matrix} \\ SO_3Na \end{matrix}$
Chrysoïdin.	Salzsaures Diamidoazo-benzol.	$C_6H_5 - N = N - C_6H_3 \Big\langle \begin{matrix} NH_2 \\ NH_2 \end{matrix} . HCl$
Vesuvin. **Bismarck-braun.** **Phenylen-braun.**	Salzsaures Triamidoazo-benzol.	$C_6H_4 \Big\langle \begin{matrix} \overset{(3)}{NH_2} \\ \overset{(1)}{N} = \overset{(1)}{N} - C_6H_3 \Big\langle \begin{matrix} \overset{(2)}{NH_2} \\ \overset{(4)}{NH_2} \end{matrix} . HCl \end{matrix}$
Sudan G. (Actienges. f. Anilin-fabrikation.)	Metadioxyazo-benzol.	$C_6H_5 - N = N - C_6H_3 \Big\langle \begin{matrix} OH\ (1) \\ OH\ (3) \end{matrix}$
Tropäolin 0000.	Natriumsalz des Azobenzol-sulfo-α-Naphtol.	$C_6H_5 - N = N - C_{10}H_5 \Big\langle \begin{matrix} OH\ (\alpha) \\ SO_3Na \end{matrix}$

Bildungsweise.	Jahr der Entdeckung.	Name des Entdeckers.	Verhalten gegen Reagentien.
Erhitzen von salzsaurem iazoamidobenzol mit Anilin und salzsaurem Anilin.	1861	Mène.	Die Farbe der Lösung ist goldgelb, Zusatz von Salzsäure bewirkt Rothfärbung. In der mit Salzsäure versetzten Flüssigkeit bewirkt Amylnitrit eine Verfärbung und schwache Stickstoffentwickelung.
Einwirkung rauchender hwefelsäure auf salzsaures Amidoazobenzol.	1878	Grässler. D. R. P. Nr. 4186	Natronlauge bewirkt keine Fällung. Die Lösung in Schwefelsäure ist gelb und wird beim Verdünnen lachsroth. Lösung in Wasser gelb. Chlorbaryum erzeugt einen Niederschlag, Chlorcalcium dagegen keinen.
inwirkung von rauchender chwefelsäure auf salzsaures Amidoazotoluol.	1878	Grässler. D. R. P. Nr. 4186.	
inwirkung von Diazobenzolhlorid auf Meta-Phenylendiamin.	1876	Witt. Caro.	Natronlauge bewirkt Fällung. Die Färbung auf Wolle ist gelb. Die wässerige Lösung des Farbstoffs gesteht beim Erkalten zu einer blutrothen Gallerte. Lösung in Schwefelsäure ist braungelb.
Behandlung von Metahenylendiamin mit salpetriger Säure.	1865	Griess, Caro, Martius.	Natronlauge erzeugt einen Niederschlag. Die Färbung auf Wolle ist orangebraun. Die Lösung gelatinirt nicht beim Erkalten. Lösung in Schwefelsäure braun.
inwirkung von salzsaurem Diazobenzol auf Resorcin.	1875	Baeyer & Jäger.	
inwirkung von salzsaurem iazobenzol auf α-Naphtolmonosulfosäure. (Nevile & Winther.)	1878	Witt.	

Handelsname.	Wissenschaftliche Bezeichnung.	Formel.
Croceïnorange. (Fr. Bayer & Co.)	Natriumsalz des Azobenzol-sulfo-β-Naphtol.	$C_6H_5 - N = N - C_{10}H_5 \langle {OH\ (\beta) \atop SO_3Na}$
Ponceau 4 GB.	Natriumsalz des Azobenzol-sulfo-β-Naphtol.	$C_6H_5 - N = N - C_{10}H_5 \langle {OH\ (\beta) \atop SO_3Na}$
Orange G. Orangegelb.	Natriumsalz des Azobenzol-disulfo-β-Naphtol.	$C_6H_5 - N = N - C_{10}H_4 \langle {OH\ (\beta) \atop (SO_3Na)_2}$
Ponceau 2 G. (Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning).	Natriumsalz des Azobenzol-disulfo-β-Naphtol.	$C_6H_5 - N = N - C_{10}H_4 \langle {OH\ (\beta) \atop (SO_3Na)_2}$
Scharlach G T. (Fr. Bayer & Co.).	Natriumsalz des Azotoluol-sulfo-β-Naphtol.	$C_6H_4 \langle {CH_3 \atop N = N - C_{10}H_5 \langle {OH\ (\beta) \atop SO_3Na}}$
Orseille-ersatz. Naphthionroth.	Natriumsalz des p-Nitroazobenzol-sulfo-α-Naphtylamin.	$C_6H_4 \langle {{(4) \atop NO_2} \atop {(1) \atop N = N - C_{10}H_5 \langle {NH_2\ (\alpha) \atop SO_3Na\ (\alpha)}}}$
Orange Nr. 3. (Poirrier).	Natriumsalz des Azonitrobenzol-disulfo-β-Naphtol.	$C_6H_4 \langle {{(1) \atop NO_2} \atop {(3) \atop N = N - C_{10}H_4 \langle {(SO_3Na)_2 \atop OH\ (\beta)}}}$
Coccinin B.	Natriumsalz des Azokresolmethyläther-disulfo-β-Naphtol.	$C_6H_3 \begin{cases} CH_3 \\ OCH_3 \\ N = N - C_{10}H_4 \langle {OH\ (\beta) \atop (SO_3Na)_2} \end{cases}$

Bildungsweise.	Jahr der Entdeckung	Name des Entdeckers.	Verhalten gegen Reagentien.
nwirkung von salzsaurem azobenzol auf β-Naphtol-monosulfosäure. (Bayer'sche Säure).			
nwirkung von salzsaurem iazobenzol auf β-Naphtol-monosulfosäure. (Schäffer'sche Säure).			
inwirkung von salzsaurem iazobenzol auf β-Naphtol-disulfosäure G.	1878	Farbwerke, vorm. Meister, Lucius & Brüning. D.R.P. Nr. 3229.	Mit Natronlauge kein Niederschlag. Lösung in Schwefelsäure tieforange, beim Verdünnen kein Farbenwechsel. Wässerige Lösung orange, bei Zusatz von Chlorcalcium prächtige Krystallisation des Calciumsalzes in Blättern.
inwirkung von salzsaurem iazobenzol auf β-Naphtol-disulfosäure R.	1878	Farbwerke, vorm. Meister, Lucius & Brüning. D.R.P. Nr. 3229.	
inwirkung von salzsaurem iazotoluol auf β-Naphtol-monosulfosäure. (Schäffer'sche Säure).			
inwirkung von salzsaurem Para-Diazonitrobenzol auf Naphthionsäure.	1879	Roussin & Poirrier. D.R.P. Nr. 6715.	
Einwirkung von Paranitro-enzolchlorid auf β-Naphtol-disulfosäure R.	1878	Roussin & Poirrier. D.R.P. Nr. 6715.	
Einwirkung von salzsaurem Diazokresolmethyläther auf β-Naphtoldisulfosäure R.	1878	Farbwerke, vorm. Meister, Lucius & Brüning. D.R.P. Nr. 7217.	Die wässerige Lösung ist schön roth. Ammoniak färbt rothbraun. Schwefelsäure fuchsinroth, beim Verdünnen rein roth werdend. Chlorbaryum fällt einen schwerlöslichen braunen Niederschlag. Chlorcalcium fällt nach und nach einen rothen Niederschlag aus.

Handelsname.	Wissenschaftliche Bezeichnung.	Formel.
Azococcin 2 R.	Natriumsalz des Azobenzolazo-sulfo-α-Naphtol.	$C_6H_3 \begin{cases} (CH_3)_2 \\ N{=}N{-}C_{10}H_5 \begin{cases} SO_3Na \\ OH\ (\alpha) \end{cases} \end{cases}$
Ponceau R. (Bad. Anilin- u. Sodafabrik.)	Gemisch der Natriumsalze des Azometa- und Azopara-xyloldisulfo-β-Naphtol.	$C_6H_3 \begin{cases} (1)\ CH_3 \\ (3)\ CH_3 \\ (4)\ N = N - C_{10}H_4 \begin{cases} OH\ (\beta) \\ (SO_3Na)_2 \end{cases} \end{cases}$
Ponceau 2 R. (Actienges. f. Anilin-fabrikation).		$C_6H_3 \begin{cases} (1)\ CH_3 \\ (4)\ CH_3 \\ (2)\ N = N - C_{10}H_4 \begin{cases} OH\ (\beta) \\ (SO_3Na)_2 \end{cases} \end{cases}$
Ponceau 2 G. (Bad. Anilin- u. Sodafabrik.)	Natriumsalz des Azocumol-disulfo-β-Naphtol.	$C_6H_2 \begin{cases} (CH_3)_3 \\ N{=}N{-}C_{10}H_4 \begin{cases} OH\ (\beta) \\ (SO_3Na)_2 \end{cases} \end{cases}$
Ponceau 3 R. (Bad. Anilin- u. Sodafabrik). **Ponceau 4 R.** (Actienges. f. Anilin-fabrikation.) **Ponceau 2 R.** (Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning.)	Natriumsalz des Azocumol-disulfo-β-Naphtol.	$C_6H_2 \begin{cases} (CH_3)_3 \\ N = N - C_{10}H_4 \begin{cases} OH\ (\beta) \\ (SO_3Na)_2 \end{cases} \end{cases}$
Ponceau 3 R. (Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning.)	Natriumsalz des Aethyldimethyl-azobenzol-disulfo-β-Naphtol.	$C_6H_2 \begin{cases} C_2H_5 \\ CH_3 \\ CH_3 \\ N = N - C_{10}H_4 \begin{cases} OH \\ (SO_3Na)_2 \end{cases} \end{cases}$

Bildungsweise.	Jahr der Entdeckung	Name des Entdeckers.	Verhalten gegen Reagentien.
inwirkung von salzsaurem iazoxylol auf α-Naphtol-sulfosäure. (Nevile & Winther.)	1883	Witt. Verein chemischer Fabriken Mannheim. D.R.P. Nr. 2601.	Natronlauge keine Fällung. Die wässerige Lösung erstarrt beim Erkalten durch Abscheidung bronceglänzender Krystalle. Lösung in concentrirter Schwefelsäure violett, beim Verdünnen braune Fällung.
inwirkung von salzsaurem iazometaxylol und Diazo-raxylol auf β-Naphtol-disulfosäure R.	1878	Farbwerke, vorm. Meister, Lucius & Brüning. D.R.P. Nr. 3229.	Natronlauge erzeugt keinen Niederschlag. Die wässrige Lösung lässt auf Zusatz von Chlorcalcium und Chlorbaryum amorphe flockige Niederschläge fallen. Die Lösung in concentrirter Schwefelsäure ist rein rosen- oder carminroth; beim Verdünnen braunrothe Fällung.
inwirkung von salzsaurem iazo-Ψ-cumol auf β-Naphtoldisulfosäure G.	1878	Farbwerke, vorm. Meister, Lucius & Brüning. D.R.P. Nr. 3229.	
inwirkung von salzsaurem iazo-Ψ-cumol auf β-Naphtoldisulfosäure R.	1878	Farbwerke, vorm. Meister, Lucius & Brüning. D.R.P. Nr. 3229.	
inwirkung von salzsaurem Diazoäthylxylol auf β-Naphtoldisulfosäure R.	1878	Farbwerke, vorm. Meister, Lucius & Brüning. D.R.P. Nr. 3229.	

Handelsname.	Wissenschaftliche Bezeichnung.	Formel.
Anisolroth. Anisidin-ponceau.	Natriumsalz des Methoxy-azo-benzol-disulfo-β-Naphtol.	C_6H_4 (1) OCH_3 (2) $N=N-C_{10}H_4$ ⟨ $OH\ (\beta)$, $(SO_3Na)_2$
Phenetol-roth. (Bad. Anilin- u. Sodafabrik).	Natriumsalz des Aethoxy-azo-benzol-disulfo-β-Naphtol.	C_6H_4 OC_2H_5 $N=N-C_{10}H_4$ ⟨ $OH\ (\beta)$, $(SO_3Na)_2$
Ponceau 3 G (Bad. Anilin- u. Sodafabrik).	Natriumsalz des Azo-sulfo-anisol-β-Naphtol.	C_6H_3 SO_3Na OCH_3 $N=N-C_{10}H_6OH\ (\beta)$
Tropäolin Y.	Natriumsalz des Sulfoazooxy-benzol.	C_6H_4 (4) SO_3Na (1) (1) (4) $N=N-C_6H_4(OH)$
Resorcingelb Chrysoïn Tropäolin O.	Natriumsalz des Sulfoazo-dioxy-benzol.	C_6H_4 (4) SO_3Na (1) $N=N-C_6H_3$ ⟨ OH (1), OH (3)
Orange I. α-Naphtol-orange. Tropäolin 000 Nr. 1.	Natriumsalz des Azosulfobenzol-α-Naphtol.	C_6H_4 (4) SO_3Na (1) $N=N-C_{10}H_6(OH)\ (\alpha)$
Orange II. β-Naphtol-orange. Tropäolin 000 Nr. 2 Mandarin G.	Natriumsalz des Azosulfobenzol-β-Naphtol.	C_6H_4 (4) SO_3Na (1) $N=N-C_{10}H_6(OH)\ (\beta)$

Bildungsweise.	Jahr der Entdeckung	Name des Entdeckers.	Verhalten gegen Reagentien.
..nwirkung von salzsaurem Diazo-o-anisol auf β-Naphtoldisulfosäure R.	1878		
..nwirkung von salzsaurem ..azophenetol auf β-Naphtoldisulfosäure R.			
..nwirkung von Diazoanisol-..ulfosäure auf β-Naphtol.			
..nwirkung von Para-Diazo-..nzolsulfosäure auf Phenol.	1877	Roussin und Witt.	
..inwirkung von Para-Diazobenzolsulfosäure auf Resorcin.	1877 1878	Witt. Griess.	Mit Natronlauge kein Niederschlag. Lösung in Schwefelsäure braunorange, beim Verdünnen kein Farbenwechsel. Wässerige Lösung gelb, Zusatz von wenig Salzsäure bewirkt Krystallisation in gelben Blättchen, Zusatz von viel Salzsäure Ausscheidung der freien Säure in grauen Nadeln.
..inwirkung von Para-Diazobenzolsulfosäure auf α-Naphtol.	1876 oder 1877	Roussin.	Mit Natronlauge kein Niederschlag. Die Lösung in Schwefelsäure carminroth, beim Verdünnen orange. Wässerige Lösung rothorange; Chlorcalcium fällt das schön rothe Calciumsalz, welches aus viel siedendem Wasser in Nadeln krystallisirt.
..inwirkung von Para-Diazobenzolsulfosäure auf β-Naphtol.	1876 oder 1877	Roussin.	Mit Natronlauge kein Niederschlag. Die Lösung in Schwefelsäure ist violett und wird beim Verdünnen orange. Lösung in Wasser rothorange, bei Zusatz von Natronlauge carminroth.

Handelsname.	Wissenschaftliche Bezeichnung.	Formel.
Narceïn. (Durand & Huguenin.)	Bisulfitverbindung des Orange II.	$C_6H_4 \langle {SO_3 \atop N - N - C_{10}H_6OH} $; N—H, N—Na SO_3 *)
Orange III. Methylorange Helianthin.	Natriumsalz der Dimethylamidoazobenzolsulfosäure.	$C_6H_4 \langle {(4)\ SO_3Na \atop (1)\ N = N - C_6H_4N(CH_3)_2}$
Orange IV. Diphenylamingelb. Tropäolin 00 Säuregelb D.	Natriumsalz der Phenylamidoazobenzol-p-sulfosäure.	$C_6H_4 \langle {(4)\ SO_3Na \atop (1)\ N = N - C_6H_4NH\,C_6H_5}$
Orange T.	Natriumsalz des Sulfoorthoazotoluol-β-Naphtol.	C_6H_3 — SO_3Na; (1) CH_3; (2) $N = N - C_{10}H_6(OH)(\beta)$
Brillantgelb. (Bad. Anilin- u. Sodafabrik).	Natriumsalz der Phenylamidoazotoluolsulfosäure.	C_6H_3 — SO_3Na; CH_3; $N = N - C_6H_4NH\,C_6H_5$
Metanilgelb.	Natriumsalz der Phenylamidoazobenzol-m-sulfosäure.	$C_6H_4 \langle {(3)\ SO_3Na \atop (1)\ N = N - C_6H_4NH\,C_6H_5}$

*) Diese Formel ist nach der von Spiegel für das Azarin aufgestellten gebildet.

Bildungsweise.	Jahr der Entdeckung	Name des Entdeckers.	Verhalten gegen Reagentien.
inwirkung von Natrium-bisulfit auf Orange II.	1883	Prud'homme.	
nwirkung von Para-Diazo-benzolsulfosäure auf Dimethylanilin.	1875	Roussin.	Natronlauge bewirkt keine Fällung. Die Lösung in Schwefelsäure ist gelb und wird beim Verdünnen carminroth. Lösung in Wasser gelb, krystallisirt beim Erkalten in goldglänzenden Blättchen. Verdünnte Säuren erzeugen einen schimmernden rothvioletten Niederschlag.
nwirkung von Para-Diazo-benzolsulfosäure auf Diphenylamin.	1876	Witt.	Natronlauge erzeugt keinen Niederschlag. Die Lösung in Schwefelsäure ist violett und wird beim Verdünnen, unter gleichzeitiger Bildung eines stahlgrauen Niederschlags, rothviolett. Lösung in Wasser gelb, beim Erkalten krystallisirend. Chlorcalcium und Chlorbaryum fällen ganz unlösliche Niederschläge.
nwirkung von Ortho-Diazo-toluolsulfosäure auf β-Naphtol.			
nwirkung von Diazotoluol-sulfosäure auf Diphenylamin.			
Einwirkung von Meta-Diazobenzolsulfosäure auf Diphenylamin.		Ed. Hepp in der Fabrik K. Oehler.	Schwefelsäure löst schmutzigviolett, beim Verdünnen in fuchsinroth übergehend. Die wässerige Lösung ist orange. Chlorbaryum fällt einen Niederschlag, der schwer löslich ist.

Handelsname.	Wissenschaftliche Bezeichnung.	Formel.
Gelb seifenecht Jaune solide.	Natriumsalz der Phenylamido-azobenzol-m-carbonsäure.	$C_6H_4 \langle {}^{(3)}_{COONa} \; {}^{(1)}_{N=N-C_6H_4NHC_6H_5}$
Sudanbraun.	α-Oxyazo-naphtalin.	$C_{10}H_7 - N = N - C_{10}H_6 - OH\ (\alpha)$ (α)
Krystall-Ponceau 6 R. (Cassella & Co.).	Natriumsalz des Azonaphtalin-disulfo-β-Naphtol.	$(\alpha)\ C_{10}H_7 - N = N - C_{10}H_4 \langle {}^{OH\ (\beta)}_{(SO_3Na)_2}$
Bordeaux G. **Neucoccin R.**	Natriumsalz des Azonaphtalin-disulfo-β-Naphtol.	$(\alpha)\ C_{10}H_7 - N = N - C_{10}H_5 \langle {}^{OH\ (\beta)}_{(SO_3Na)_2}$
Bordeaux R. **Bordeaux B.**	Natriumsalz des Azonaphtalin-disulfo-β-Naphtol.	$(\alpha)\ C_{10}H_7N = N - C_{10}H_4 \langle {}^{OH\ (\beta)}_{(SO_3Na)_2}$
Ponceau 6 R. (Farbwerke, vorm. Meister, Lucius & Brüning) **Amaranth.** (Cassella & Co.)	Natriumsalz des Sulfoazonaph-talin-trisulfo-β-Naphtol.	$C_{10}H_6 \langle {}^{(\alpha)\ SO_3Na}_{(\alpha)\ N=N-C_{10}H_3 \langle {}^{OH\ (\beta)}_{(SO_3Na)_3}}$
Echtbraun N. (Bad. Anilin- u. Sodafabrik.)	Natriumsalz des Sulfo-α-azo-naphtalin-α-Naphtol.	$C_{10}H_6 \langle {}^{(\alpha)\ SO_3Na}_{(\alpha)\ N=N-C_{10}H_6OH\ (\alpha)}$

*) Die Cassella'sche β-Naphtol-γ-Disulfosäure bildet den Hauptbestandtheil der Napht[...] disulfosäure G; die mit der ersteren erzeugten Farbstoffe unterscheiden sich, was feurigere Far[...] grössere Lichtechtheit und höhere Krystallisationsfähigkeit betrifft, jedoch so bedeutend von d[...] aus der Naphtoldisulfosäure G dargestellten, dass sie vom praktischen Standpunkt als besond[...]

Bildungsweise.	Jahr der Entdeckung	Name des Entdeckers.	Verhalten gegen Reagentien.
Einwirkung von Meta-Diazobenzoësäure auf Diphenylamin.	1884 (Bayer.)	Société anonyme des matières colorantes et produits chimiques de St. Denis. D.R.P. Nr. 29991. (Rosenstiehl.)	
Einwirkung von salzsaurem α-Diazonaphtalin auf α-Naphtol.	1878	Badische Anilin- u. Sodafabrik. D.R.P. Nr. 5411.	
Einwirkung von salzsaurem α-Diazonaphtalin auf β-Naphtol-γ-Disulfosäure. (Cassella.) *)		Leop. Cassella & Co.	
Einwirkung von salzsaurem α-Diazonaphtalin auf β-Naphtoldisulfosäure G.			Färbung der wässerigen Lösung bordeauxroth. Chlorcalcium und Chlorbaryum bewirken flockige amorphe Niederschläge. Lösung in concentrirter Schwefelsäure indigoblau.
Einwirkung von salzsaurem α-Diazonaphtalin auf β-Naphtoldisulfosäure R.	1878	Farbwerke, vorm. Meister, Lucius & Brüning. D.R.P. Nr. 3229.	
Einwirkung von α-Diazonaphtalinsulfosäure auf β-Naphtoltrisulfosäure.	1882	Farbwerke, vorm. Meister, Lucius & Brüning. D.R.P. Nr. 22038.	
Einwirkung von α-Diazo-Naphtalinsulfosäure auf α-Naphtol.	1879	Badische Anilin- und Sodafabrik. D.R.P. Nr. 5411.	

arbstoffe bezeichnet werden müssen; so ist denn auch beispielsweise das Krystall-Ponceau 6R in der Farbe ganz verschieden von dem Bordeaux G, ohne dass dieser Unterschied der Formel und in der wissenschaftlichen Bezeichnung zum Ausdruck gebracht werden könnte.

Handelsname.	Wissenschaftliche Bezeichnung.	Formel.
Echtroth **Echtroth A.** (Bad. Anilin- u. Sodafabrik) **Rauracienne.** **Roccelline.**	Natriumsalz des Sulfo-α-Azo-naphtalin-β-Naphtol.	$C_{10}H_6 \langle {}^{(\alpha)\,SO_3Na}_{(\alpha)\,N=N-C_{10}H_6OH\,(\beta)}$
Azorubin S. (Actiengesellschaft für Anilinfabrikation). **Echtroth C.** (Badische Anilin- und Sodafabrik.)	Natriumsalz des Sulfo-α-Azo-naphtalinsulfo-α-Naphtol.	$C_{10}H_6 \langle {}^{(\alpha)\,SO_3Na}_{(\alpha)\,N=N-C_{10}H_5 \langle {}^{OH\,(\alpha)}_{SO_3Na}}$
Coccin 2 B. **Croceïn 3 B X.** (Friedr. Bayer & Co.)	Natriumsalz des Sulfo-α-azo-naphtalinsulfo-β-Naphtol.	$C_{10}H_6 \langle {}^{(\alpha)\,SO_3Na}_{(\alpha)\,N=N-C_{10}H_5 \langle {}^{OH\,(\beta)}_{SO_3Na}}$
Croceïn-scharlach 7 B extra.	Natriumsalz des Sulfo-α-azo-naphtalin-sulfo-β-Naphtols.	$C_{10}H_6 \langle {}^{(\alpha)\,SO_3Na}_{(\alpha)\,N=N-C_{10}H_5 \langle {}^{OH\,(\beta)}_{SO_3Na}}$
Krystall-Ponceau 4 R. (Cassella & Co.)	Natriumsalz des Sulfo-α-azo-naphtalin-disulfo-β-Naphtol.	$C_{10}H_6 \langle {}^{(\alpha)\,SO_3Na}_{(\alpha)\,N=N-C_{10}H_4 \langle {}^{OH\,(\beta)}_{(SO_3Na)_2}}$

Bildungsweise.	Jahr der Entdeckung	Name des Entdeckers.	Verhalten gegen Reagentien.
Einwirkung von α-Diazonaphtalinsulfosäure auf β-Naphtol.	1877 1878	Roussin. Badische Anilin- und Sodafabrik. D. R. P. Nr. 5411.	Färbung der Lösung tiefbräunlichroth, Färbung auf Wolle desgleichen. Lösung in concentrirter Schwefelsäure blau, beim Verdünnen gelblich braune Fällung. Die concentrirte, kochende, wässerige Lösung lässt auf Zusatz eines Tropfens gesättigter Sodalösung das Natriumsalz des Farbstoffes in Form schimmernder brauner Schuppen fallen.
Einwirkung von α-Diazonaphtalinsulfosäure auf α-Naphtolsulfosäure. (Nevile & Winther.)	1883	Witt. Verein chemischer Fabriken Mannheim. D.R.P. Nr. 2612.	Färbung auf Wolle fuchsinroth. In der wässerigen Lösung entsteht auf Zusatz von Chlorcalcium eine rothe, flockig-krystallinische Fällung. Lösung in concentrirter Schwefelsäure bläulichviolett, beim Verdünnen roth.
Einwirkung von α-Diazonaphtalinsulfosäure auf β-Naphtolmonosulfosäure. (Schäffer'sche Säure.)	1882	Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co. D.R.P. Nr. 20402.	
Einwirkung von α-Diazonaphtalinsulfosäure auf β-Naphtolmonosulfosäure (Bayer'sche Säure).			Natronlauge erzeugt keine Fällung. Die concentrirte wässerige Lösung, mit Magnesiumsulfat versetzt, lässt beim Erkalten lange seidenglänzende Nadeln des Magnesiumsalzes fallen. Lösung in Schwefelsäure violett. Färbung auf Wolle schön scharlachroth.
Einwirkung von α-Diazonaphtalinsulfosäure auf β-Naphtol-γ-Disulfosäure. (Cassella.)		Leop. Cassella & Co.	

Handelsname.	Wissenschaftliche Bezeichnung.	Formel.
Neucoccin. (Actienges. f. Anilin-fabrikation.) **Echtroth D.** (Bad. Anilin- u. Sodafabrik.)	Natriumsalz des Sulfoazo-α-naphtalin-disulfo-β-Naphtol.	$C_{10}H_6 \langle {}^{SO_3Na\ (\alpha)}_{(\alpha)\ N=N-C_{10}H_4 \langle {}^{OH\ (\beta)}_{(SO_3Na)_2}}$
Bordeaux S.	Natriumsalz des Sulfo-α-azo-naphtalin-disulfo-β-Naphtol.	$C_{10}H_6 \langle {}^{SO_3Na\ (\alpha)}_{(\alpha)\ N=N-C_{10}H_5 \langle {}^{(OH)\ (\beta)}_{(SO_3Na)_2}}$
Säurebraun R.	Natriumsalz des Sulfo-α-azo-naphtalin-diamidobenzol-azobenzol.	$C_{10}H_6 \langle {}^{SO_3Na\ (\alpha)}_{(\alpha)\ N=N-C_6H_2 \langle {}^{(NH_2)_2}_{N=N-C_6H_5}}$
Doppel-scharlach extra S. (Actienges. f. Anilin-fabrikation.) **Brillant-scharlach extra.**	Natriumsalz des Sulfo-β-azo-naphtalin-sulfo-α-Naphtol.	$C_{10}H_6 \langle {}^{SO_3Na}_{(\beta)\ N=N-C_{10}H_5 \langle {}^{OH\ (\alpha)}_{SO_3Na\ (\alpha)}}$
Echtbraun 3 B.	Natriumsalz des Sulfo-β-azo-naphtalin-α-Naphtol.	$C_{10}H_6 \langle {}^{SO_3Na}_{(\beta)\ N=N-C_{10}H_6\ .\ OH\ (\alpha)}$
Echtroth B. (Bad. Anilin- u. Sodafabrik.)	Natriumsalz des Sulfonitroazo-naphtalin-β-Naphtol.	$C_{10}H_5 \langle NO_2,\ SO_3Na,\ N=N-C_{10}H_6\ OH\ (\beta)$
Azococcin 7 B.	Natriumsalz des Azobenzol-azo-sulfo-α-Naphtol.	$C_6H_5-N=N-C_6H_4-N=N-C_{10}H_5 \langle {}^{OH\ (\alpha)}_{SO_3Na\ (\alpha)}$
Brillant-Croceïn M. (Cassella&Co.)	Natriumsalz des Azobenzol-azo-disulfo-β-Naphtol.	$C_6H_5-N=N-C_6H_4-N=N-C_{10}H_4 \langle {}^{OH\ (\beta)}_{(SO_3Na)_2}$

Bildungsweise.	Jahr der Entdeckung	Name des Entdeckers.	Verhalten gegen Reagentien.
Einwirkung von α-Diazonaphtalinsulfosäure auf β-Naphtoldisulfosäure G.	1878	Actiengesellschaft für Anilinfabrikation. Badische Anilin- und Sodafabrik. D.R.P. Nr. 3229.	
Einwirkung von α-Diazonaphtalinsulfosäure auf β-Naphtoldisulfosäure R.	1878	Farbwerke, vorm. Meister, Lucius & Brüning. D.R.P. Nr. 3229.	
Einwirkung von α-Diazonaphtalinsulfosäure auf Diamidoazobenzol. (Chrysoïdin).	1882	Actiengesellschaft für Anilinfabrikation. D.R.P. Nr. 22714.	
Einwirkung von β-Diazonaphtalinsulfosäure (Brönner) auf α-Naphtolmonosulfosäure. (Nevile & Winther).	1882	Brönner. D.R.P. Nr. 22547.	
Einwirkung von β-Diazonaphtalinsulfosäure (Brönner) auf α-Naphtol.	1882	Brönner. D.R.P. Nr. 22547.	
Einwirkung von Diazonitronaphtalinsulfosäure auf β-Naphtol.		Roussin. Caro.	
Einwirkung von salzsaurem Diazoazobenzol auf α-Naphtolmonosulfosäure. (Nevile & Winther.)	1883	Verein chemischer Fabriken. D.R.P. Nr. 26012.	
Einwirkung von salzsaurem Diazoazobenzol auf β-Naphtol-γ-Disulfosäure (Cassella).		Leop. Cassella & Co.	

Handelsname.	Wissenschaftliche Bezeichnung.	Formel.
Ponceau SS extra. (Actienges. f. Anilinfabrikation.)	Natriumsalz des Azobenzol-azodisulfo-β-Naphtol.	$C_6H_5-N=N-C_6H_4-N=N-C_{10}H_4<^{OH\ (\beta)}_{(SO_3\ Na)_2}$
Scharlach 5 R. (Farbwerke, vorm. Meister, Lucius & Brüning.) **Ponceau 5 R.**	Natriumsalz des Azobenzol-azo-trisulfo-β-Naphtol.	$C_6H_5-N=N-C_6H_4-N=N-C_{10}H_3<^{OH\ (\beta)}_{(SO_3\ Na)_3}$
Säurebraun G.	Natriumsalz des Azobenzol-diamidobenzol-azosulfobenzols.	$C_6H_5-N=N-C_6H_2<^{(NH_2)_2}_{N=N-C_6H_4SO_3\ Na}$
Orseilleroth A. (Bad. Anilin- u. Sodafabrik.)	Natriumsalz des Azoxylol-azodisulfo-β-Naphtol.	$C_6H_3<^{(CH_3)_2}_{N=N-C_6H_2<^{(CH_3)_2}_{N=N-C_{10}H_4<^{OH\ (\beta)}_{(SO_3\ Na)_2}}}$
Biebricher Scharlach. **Ponceau 3 R B.** (Actiengesellschaft für Anilinfabrikation.) **Ponceau 3 R.** **Azobenzolroth.** **Neuroth.**	Gemisch der Natriumsalze des Sulfoazobenzol-azo-β-Naphtol und des Sulfoazo-sulfobenzol-azo-β-Naphtol oder nur das Natriumsalz des Sulfoazo-sulfobenzol-azo-β-Naphtol allein.	$C_6H_4<^{(4)\ SO_3\ Na}_{(1)\ N=N-C_6H_4-N=N-C_{10}H_6OH\ (\beta)}$ $C_6H_4<^{(4)\ SO_3Na}_{(1)\ N=N-C_6H_3<^{SO_3Na}_{N=N-C_{10}H_6OH\ (\beta)}}$

*) Früher kamen als Biebricher Scharlach hauptsächlich Gemische der Mono- und

Bildungsweise.	Jahr der Entdeckung	Name des Entdeckers.	Verhalten gegen Reagentien.
ıwirkung von salzsaurem Diazoazobenzol auf ‑Naphtoldisulfosäure R.	1879	Krügener. D. R. P. Nr. 16482.	
ıwirkung von salzsaurem Diazoazobenzol auf β-Naphtoltrisulfosäure.	1882	Farbwerke, vorm. Meister, Lucius & Brüning. D. R. P. Nr. 22038.	
ıwirkung von salzsaurem Diazoazobenzol auf den ofarbstoff aus Paradiazo- zolsulfosäure und Meta-Phenylendiamin.	1882	Actiengesellschaft für Anilinfabrikation. D. R. P. Nr. 22714.	
ıwirkung von salzsaurem Diazoazoxylol auf ‑Naphtoldisulfosäure R.	1880	Badische Anilin- und Sodafabrik.	
nwirkung von Diazoazo- nzolmono- resp. disulfosäure auf β-Naphtol.	1879	Nietzki. D. R. P. Nr. 16482.	Die Lösung wird durch Natronlauge nicht gefällt. Die concentrirte heisse wässerige Lösung erstarrt beim Erkalten zur Gallerte. Säurezusatz bewirkt eine braune flockige Fällung. Beim Erwärmen mit Zinkstaub und Ammoniak wird die Lösung zunächst rein gelb, später farblos. Concentrirte Schwefelsäure löst mit grasgrüner Farbe. Beim Verdünnen tritt zuerst Blaufärbung, später schmutzigbraune Fällung ein.

ılfosäure in den Handel, heute bestehen die meisten Sorten nur aus Disulfosäure.

Handelsname.	Wissenschaftliche Bezeichnung.	Formel.
Azorubin 2 S.	Natriumsalz des Sulfoazobenzol-azosulfo-α-Naphtol.	$C_6H_4 \langle {}^{(1)}_{SO_3Na} \; {}^{(4)}_{N=N-C_6H_4-N=N-C_{10}H_5} \langle {}^{(\alpha)}_{OH} \; {}^{(\alpha)}_{SN_3N}$
Echt-scharlach. Doppel-scharlach.	Natriumsalz des Sulfoazobenzol-azo-β-Naphtol.	$C_6H_4 \langle {}^{(1)}_{SO_3Na} \; {}^{(4)}_{N=N-C_6H_4-N=N-C_{10}H_6OH(}$
Croceïn 3 B. Ponceau 4 RB. (Actienges. f. Anilin-fabrikation.)	Natronsalz des Sulfoazobenzol-azosulfo-β-Naphtols.	$C_6H_4 \langle {}^{(1)}_{SO_3Na} \; {}^{(4)}_{N=N-C_6H_4-N=N-C_{10}H_5} \langle {}_{SO_3N} \; {}_{OH}$
Croceïn 7 B. Ponceau 6 RB. (Actienges. f. Anilin-fabrikation.)	Natronsalz des Sulfoazotoluol-azosulfo-β-Naphtols.	$C_6H_3 \langle {}_{SO_3Na} \; {}_{CH_3} \; {}_{N=N-C_6H_3} \langle {}_{CH_3} \; {}_{N=N-C_{10}H_5} \langle {}_{OH(\beta} \; {}_{(SO_3N}$
Ponceau S extra. (Actienges. f. Anilin-fabrikation.)	Natriumsalz des Sulfoazosulfo-benzol-disulfo-β-Naphtol.	$C_6H_4 \langle {}^{(1)}_{SO_3Na} \; {}^{(4)}_{N=N-C_6H_3} \langle {}_{SO_3Na} \; {}_{N=N-C_{10}H_4} \langle {}_{OH(\beta)} \; {}_{(SO_3Na}$

Bildungsweise.	Jahr der Entdeckung	Name des Entdeckers.	Verhalten gegen Reagentien.
[E]inwirkung von Diazoazo[b]enzolmonosulfosäure auf [α]-Naphtolmonosulfosäure. (Nevile & Winther).	1883	Verein chemischer Fabriken Mannheim. D. R. P. Nr. 26012. Witt.	
[E]inwirkung von Diazoazo[b]enzolmonosulfosäure auf β-Naphtol.	1878	Badische Anilin- und Sodafabrik.	
[E]inwirkung von Diazoazo[b]enzolmonosulfosäure auf [β]-Naphtolmonosulfosäure (Bayer'sche Säure.)	1881	Friedr. Bayer & Co. D. R. P. Nr. 18027.	Die Lösung wird durch Natronlauge nicht gefällt. In der wässerigen Lösung entsteht durch Chlorbaryum eine flockige rothe Fällung, welche beim Sieden plötzlich krystallinisch und tief violettschwarz wird. Die Lösung in Schwefelsäure ist indigoblau, beim Verdünnen durch Violett in roth übergehend. Die ammoniakalische Lösung reducirt, wird an der Luft gelb.
[E]inwirkung von Diazoazo[t]oluolmonosulfosäure auf [β]-Naphtolmonosulfosäure (Bayer'sche Säure.)	1881	Friedr. Bayer & Co. D. R. P. Nr. 18027.	Die heisse wässerige conc. Farbstofflösung mit Magnesiumsulfat versetzt scheidet beim Abkühlen lange, seidenglänzende Krystalle des Magnesiumsalzes aus. Schwefelsäure erzeugt eine blaue Färbung; Wolle wird scharlachroth gefärbt. Die ammoniakalische Lösung reducirt (auf Filtrirpapier gegossen) wird nicht mehr gelb.
[E]inwirkung von Diazoazobenzoldisulfosäure auf [β]-Naphtoldisulfosäure R.		Pfaff.	Die Lösung in Schwefelsäure blau. Die Reactionen sind diejenigen des Croceïnscharlachs. Die wässerige Lösung, mit Ammoniak versetzt, giebt eine dunkelviolett-rothe Färbung. Die ammoniakalische Lösung reducirt oxydirt sich auf dem Filtrirpapier mit gelber Farbe wieder.

Handelsname.	Wissenschaftliche Bezeichnung.	Formel.
Orseille-braun.	Natriumsalz des Sulfoazosulfo-benzol-α-Naphtylamin.	$C_6H_4 \langle {}^{(1)}SO_3Na$ $ {}^{(4)}N{=}N{-}C_6H_3 \langle SO_3Na$ $\phantom{C_6H_4 N{=}N{-}C_6H_3} N{=}N{-}C_{10}H_6NH_2(\alpha)$
Wollschwarz (Actienges. f. Anilin-fabrikation).	Natriumsalz des Sulfoazosulfo-benzol-azo-p-Tolyl-β-Naphtylamin.	$C_6H_4 \langle SO_3Na$ $ N{=}N{-}C_6H_3 \langle SO_3Na$ $\phantom{C_6H_4 N{=}N{-}C_6H_3} N{=}N{-}C_6H_3 \langle CH_3$ $\phantom{C_6H_4 N{=}N{-}C_6H_3 N{=}N{-}C_6H_3} NH{-}C_{10}H$
Azoschwarz. Naphtol-schwarz.		
Congo.		$\overset{(1)}{C_6H_4} - \overset{(4)}{N} = \overset{(\beta)}{N} - C_{10}H_5 \langle \overset{(\alpha)}{SO_3Na}, \overset{(\alpha)}{NH_2}$ $\vert$ $\underset{(1)}{C_6H_4} - \overset{(4)}{N} = \overset{(\beta)}{N} - C_{10}H_5 \langle \overset{(\alpha)}{NH_2}, \overset{(\alpha)}{SO_3Na}$
Benzo-purpurin B.		$\overset{(1)}{C_6H_3} \langle CH_3, {}^{(4)}N = N - C_{10}H_5 \langle SO_3Na, \overset{(\beta)}{NH_2}$ $\vert$ $\underset{(1)}{C_6H_3} \langle {}^{(4)}N = N - C_{10}H_5 \langle \overset{(\beta)}{NH_2}, SO_3Na; \; CH_3$
Benzo-purpurin 4B.		$\overset{(1)}{C_6H_3} \langle CH_3, {}^{(4)}N = N - C_{10}H_5 \langle SO_3Na, \overset{(\alpha)}{NH_2}$ $\vert$ $\underset{(1)}{C_6H_3} \langle {}^{(4)}N = N - C_{10}H_5 \langle \overset{(\alpha)}{NH_2}, SO_3Na; \; CH_3$

Bildungsweise.	Jahr der Entdeckung	Name des Entdeckers.	Verhalten gegen Reagentien.
Einwirkung von Diazoazobenzoldisulfosäure auf α-Naphtylamin.			
Einwirkung von Diazoazobenzoldisulfosäure auf p-Tolyl-β-Naphtylamin.	1886	Actiengesellschaft für Anilinfabrikation. D. R. P. Nr. 38425.	
Einwirkung von Diazoazonaphtalinsulfosäure auf Naphtolmonosulfosäure.		Leop. Casella & Co.	
Einwirkung von 1 Molecül salzsaurem Tetraazodiphenyl (aus Benzidin) auf 2 Molecüle Naphthionsäure.	1884	Bötticher. D. R. P. Nr. 28753.	Baumwolle mit oder ohne Seifenzusatz in wässeriger Lösung gekocht färbt sich waschecht. Die wässerige Lösung wird durch die geringste Menge Säure reinblau gefärbt. Lösung in concentrirter Schwefelsäure schieferblau, beim Verdünnen keine Aenderung.
Einwirkung von 1 Molecül salzsaurem Tetraazoditolyl (aus Tolidin) auf 2 Molecüle β-Naphtylaminsulfosäure.	1885	Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. D. R. P. Nr. 35615.	Die wässerige Lösung ist orangeroth; conc. Schwefelsäure und Salzsäure fällen aus einer conc. Lösung einen braunen Niederschlag, beim Verdünnen entsteht eine braune Lösung.
Einwirkung von 1 Molecül salzsaurem Tetraazoditolyl auf 2 Molecüle Naphthionsäure.		Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. D. R. P. Nr. 35615.	

Handelsname.	Wissenschaftliche Bezeichnung.	Formel.
Benzoazurin.		$C_6H_3 \begin{cases} OCH_3 \\ N=N-C_{10}H_5 \begin{cases} SO_3Na\ (\alpha) \\ OH\ (\alpha) \end{cases} \end{cases}$ | $C_6H_3 \begin{cases} N=N-C_{10}H_5 \begin{cases} OH \\ SO_3Na \end{cases} \\ OCH_3 \end{cases}$
Azoblau.		$C_6H_3 \begin{cases} CH_3 \\ N=N-C_{10}H_5 \begin{cases} (\alpha)\ SO_3Na \\ (\alpha)\ OH \end{cases} \end{cases}$ | $C_6H_3 \begin{cases} N=N-C_{10}H_5 \begin{cases} (\alpha)\ OH \\ (\alpha)\ SO_3Na \end{cases} \\ CH_3 \end{cases}$
Chrysamin Flavophenin.		$C_6H_4N=N-C_6H_3 \begin{cases} OH \\ COONa \end{cases}$ | $C_6H_4N=N-C_6H_3 \begin{cases} COONa \\ OH \end{cases}$
Congogelb (en pate).		$C_6H_4-N=N-C_6H_5OH$ | $C_6H_4-N=N-C_6H_3 \begin{cases} NH_2 \\ SO_3Na \end{cases}$
Azarin.		$SO_2 \begin{cases} C_6H_3(OH)-N(H)-N(NaSO_3)-C_{10}H_6OH \\ C_6H_3(OH)-N(H)-N(NaSO_3)-C_{10}H_6OH \end{cases}$
Ponceau S.	Mischungen von Xylidinponceau und Säurefuchsin.*)	

*) Nach R. Nietzki.

Bildungsweise.	Jahr der Entdeckung	Name des Entdeckers.		Verhalten gegen Reagentien.
Einwirkung von 1 Molecül alzsaurem Tetraazodimethyldiphenyl auf 2 Molecüle α-Naphtolsulfosäure (Nevile & Winther).	1885	Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. (Anmeldung.) P. A Nr. 2585.	Baumwolle mit oder ohne Seifenzusatz in wässeriger Lösung gekocht, färbt sich waschecht.	
Einwirkung von 1 Molecül salzsaurem Tetraazoditolyl auf 2 Molecüle α-Naphtolsulfosäure (Nevile & Winther).	1885	Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. D. R. P. Nr. 35341.		Die wässerige Lösung ist blauviolett; Alkalien erzeugen eine rothe Lösung. Conc. Schwefelsäure färbt violett, Salzsäure fällt aus der conc. Lösung einen violetten Niederschlag.
Einwirkung von 1 Molecül alzsaurem Tetraazodiphenyl auf 2 Molecüle Salicylsäure.	1884	Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. D. R. P. Nr. 31658.		
Einwirkung von 1 Molecül alzsaurem Tetrazodiphenyl auf 1 Molecül Sulfanilsäure und dann auf 1 Molecül Phenol.	1886	Actiengesellschaft für Anilinfabrikation.		
Einwirkung von 1 Molecül Tetrazodioxybenzosulfon auf Molecüle β-Naphtol und Behandlung des gebildeten Azofarbstoffs mit Natriumbisulfit.	1884	Farbwerke, vorm. Meister, Lucius & Brüning.		

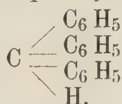
Handelsname.	Wissenschaftliche Bezeichnung.	Formel.
Rouge français.	Mischungen von Echtroth und Orange II.	
Citronin B. **Citronin 2B.** **Curcumeïn.** **Azoflavin S.** **Azoflavin 2.** **Azogelb.** **Neugelb.** **Jaune indien.** **Indischgelb.**	Wechselnde Mischungen von Mononitrodiphenylamin, Trinitrodiphenylamin und dem Natriumsalz der p-Nitrophenylamidoazobenzol-p-sulfosäure.	$NH\left<\begin{matrix}C_6H_4 - NO_2\\C_6H_5\end{matrix}\right.$ Mononitrodiphenylamin. $NH\left<\begin{matrix}C_6H_4 - NO_2\\C_6H_3-(NO_2)_2\end{matrix}\right.$ Trinitrodiphenylamin. $C_6H_4\left<\begin{matrix}NO_2\\NH - C_6H_4 - N = N - C_6H_4 - SO_3Na\end{matrix}\right.$ Natriumsalz der p-Nitrophenylamidoazobenzol-p-sulfosäure.

Bildungsweise.	Jahr der Entdeckung	Name des Entdeckers.	Verhalten gegen Reagentien.
wirkung eines Gemisches n α-Diazonaphtalinsulfore und Para-Diazobenzollfosäure auf β-Naphtol.	1879	Brigonnet & Naville.	
wirkung von Salpetersäure auf Orange IV.		Knecht.	Die wässerige Lösung ist orange, und wird mit Salz- und Schwefelsäure violett. Die reducirte ammoniakalische Lösung wird wieder gelb. Schwefelsäure färbt sich violettroth, beim Verdünnen fuchsinroth werdend. Mit Chlorbaryum schwerlöslicher Niederschlag. Mit Chlorcalcium kein Niederschlag.

VI. Capitel.

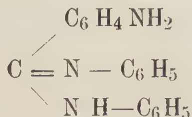
Triphenylmethanderivate. — Geschichte der Rosanilinderivate, Synthese und Constitution des Rosanilins, Arbeiten von O. und E. Fischer. — Synthese des Triphenylmethans, Methode von Friedel und Craffts. — Synthese von Rosanilinderivaten aus Benzhydrol und aus Benzaldehyd. — Malachitgrün. — Brillantgrün. — Synthese von Döbner. — Viridin. — Synthese des Leukanilins. — Stellung der Amidogruppen im Rosanilin. — Fuchsin, seine Darstellung im Grossen; secundäre Producte, Violanilin, Mauvanilin, Chrysanilin, Phosphin. — Coupier's Process. — Andere Methoden der Darstellung des Para-Rosanilins. — Hofmann's Violett. — Jodgrün. — Aldehydgrün. — Alkoholblau, Alkaliblau, Bleu soluble. — Diphenylaminblau. — Dimethylanilinviolett. — Synthesen mittelst Kohlenoxychlorid. — Victoriablau. — Auramine. — Sulfonirte Derivate. — Rosolsäure oder Aurin. — Corallin. Päonin. — Azulin. — Farbstoffe aus Benzotrichlorid und Phenolen, Anthracenviolett.

Alle hierher gehörigen Farbstoffe sind Derivate eines Kohlenwasserstoffes des Triphenylmethans:



In geschichtlicher Beziehung sind die Triphenylmethanderivate die interessanteste Farbstoffklasse, da derselben die ersten künstlichen Farbstoffe angehören und die Arbeiten darüber stets ein Denkmal in der Geschichte der organischen Synthese bilden werden.

Ein rother Farbstoff wurde im Jahre 1855 von Nathanson beobachtet als Nebenproduct der Einwirkung von Dichloräthylen auf Anilin. 1858 erhielt Hofmann, indem er Anilin mit Kohlenstofftetrachlorid behandelte, Triphenylguanidin,



gemischt mit einem rothen, in Alkohol löslichen Körper, der Seide und Wolle färbte, welchem er aber keine Bedeutung beilegte, sondern den er nur für eine Verunreinigung des Hauptproductes hielt.

Im Jahre 1859 stellte Verguin, Chemiker der Firma Renard in Lyon, denselben Farbstoff durch Einwirkung von Zinnchlorid auf das Anilin des Handels (ein Gemisch von Anilin und Toluidinen) dar, und er war es auch, der den Farbstoff Fuchsin taufte. Verguin und Renard erfassten rasch die hohe Wichtigkeit dieses Körpers und begannen alsbald die Fabrikation desselben, so zwar, dass diese Beiden als die industriellen Entdecker des Fuchsins angesehen werden müssen. Girard und de Laire haben später den Process der Fuchsinbereitung modificirt, indem sie an Stelle von Zinnchlorid Arsensäure als Oxydationsmittel verwandten.

Die ersten wissenschaftlichen Untersuchungen über das Fuchsin wurden von Hofmann in dessen Bericht über die Weltausstellung in London im Jahre 1862 veröffentlicht. Er zeigte, dass sich das Fuchsin stets bei der Oxydation des Anilins bildet und dass es das Salz einer Base von der Formel $C_{20}H_{19}N_3, H_2O$ ist.

Während demnach Hofmann annahm, dass die Rosanilinbase ein Molecül Wasser enthält, ist heute bewiesen, dass dieselbe sauerstoffhaltig ist und ihre Zusammensetzung $C_{20}H_{21}N_3O$ geschrieben werden muss.

Hofmann betrachtete das Rosanilin als ein secundäres Triamin; er hat das Rosanilin ferner zuerst durch Reduction in eine dreibasische, farblose, nur farblose Salze liefernde Base übergeführt, die ein Molecül Wasser weniger, aber zwei Wasserstoffatome mehr als das Rosanilin enthielt und die er Leukanilin nannte.

Die grundlegenden Arbeiten über die Constitution des Rosanilins rühren von E. und O. Fischer aus dem Jahre 1876 her.

Diese beiden Forscher begannen zunächst das Leukanilin zu untersuchen; sie zeigten, dass es nur ein primäres Triamin $C_{20}H_{15}(NH_2)_3$ ist und verwandelten es durch Behandlung

mit salpetriger Säure in ein Diazoproduct, aus dem sie durch Kochen mit absolutem Alkohol einen Kohlenwasserstoff von der Formel $C_{20} H_{18}$ erhielten, der analoge Eigenschaften wie das damals schon bekannte Triphenylmethan $C_{19} H_{16}$ besass, und von dem wir heute wissen, dass es das nächst höhere Homologe des Triphenylmethans, das Tolyldiphenylmethan ist.

Die Existenz von homologen Rosanilinen war schon 1869 von Rosenstiehl erkannt worden. E. und O. Fischer untersuchten das von demselben dargestellte nächst niedere Homologe des Rosanilins, das sogenannte Para-Rosanilin*) ($C_{19} H_{19} N_3 O$), welches durch Oxydation eines Gemisches von Paratoluidin und Anilin entsteht; sie stellten fest, dass zu seiner Bildung zwei Molecüle Anilin und ein Molecül Toluidin, nicht aber zwei Molecüle Toluidin und ein Molecül Anilin nothwendig sind und erkannten ferner die Formel und die Beziehungen, in denen das Para-Rosanilin zum Rosanilin steht.

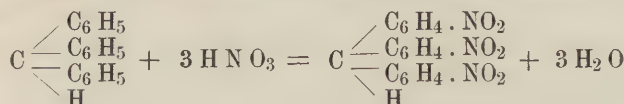
Als das Para-Rosanilin der Reduction mit Zink und Essigsäure unterworfen wurde, entstand daraus das Para-Leukanilin $C_{19} H_{19} N_3$ und dies gab beim Diazotiren und darauf folgendem Kochen mit Wasser das bereits erwähnte Triphenylmethan.

Indem so der successive Abbau des Fuchsins gelungen war, wurde auch dessen Aufbau versucht. Auch der gelang.

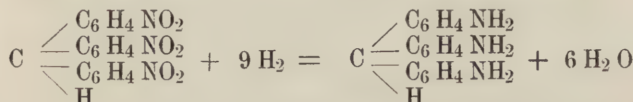
Das Triphenylmethan wurde mit rauchender Salpetersäure behandelt und auf diese Weise ein Trinitrotriphenylmethan erhalten. Aus diesem Nitroproduct wurde das entsprechende Triamin dargestellt, welches sich bereits als identisch mit dem Para-Leukanilin erwies, und das mit den verschiedensten Oxydationsmitteln, wie Arsensäure, Bleihyperoxyd, Chloranil, Eisenoxyd etc. genau dasselbe Para-Rosanilin lieferte, wie aus Anilin und Paratoluidin erhalten wurde. Die Bildung

*) Der Ausdruck Para-Rosanilin ist ganz willkürlich gewählt; dass irgend welche Gruppen in der Parastellung sind, soll dadurch nicht ausgedrückt werden.

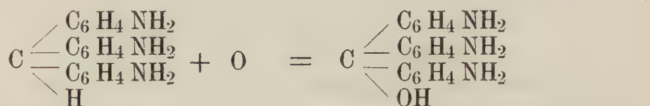
des Para-Rosanilins aus dem Triphenylmethan lässt sich daher durch die folgenden Gleichungen veranschaulichen:



Triphenylmethan Trinitrotriphenylmethan.



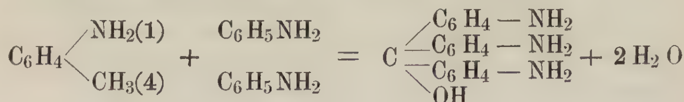
Triamidotriphenylmethan.



Triamidotriphenylcarbinol oder Para-Rosanilin-Base.

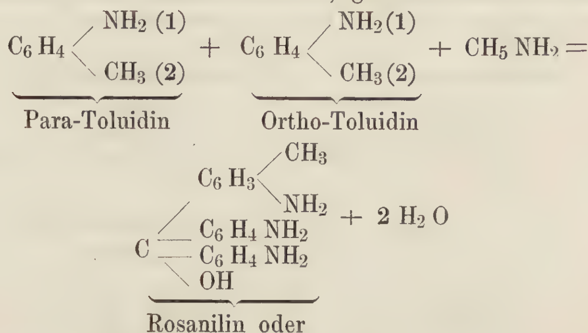
E. und O. Fischer kamen auch zu demselben Resultate, indem sie die Synthese in etwas anderer Weise ausführten. Statt nämlich erst das Triamidoderivat zu Carbinol zu oxydiren, wurde dies schon mit dem Nitroderivat vorgenommen. Das so erhaltene Trinitrotriphenylcarbinol giebt ebenfalls bei der Reduction Para-Rosanilin.

Aus der Constitutionsformel, die auf diese Weise festgestellt worden ist, erklärt sich auch die Bildung des Para-Rosanilins bei der Oxydation eines Gemisches aus einem Molecül Para-Toluidin und zwei Molecülen Anilin:



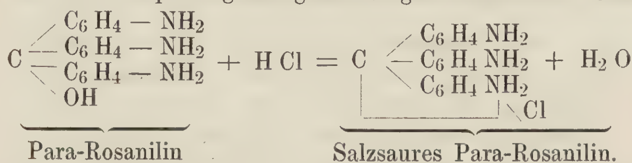
Aus dieser Bildungsweise ergiebt sich zugleich, dass eine Amidogruppe im Para-Rosanilin zur Bindung mit dem Methankohlenstoff in der Parastellung steht.

Für die Darstellung des nächst höheren Homologen des Para-Rosanilins, des Rosanilins, welches durch Oxydation von einem Molecül Para-Toluidin, einem Molecül Orthotoluidin und einem Molecül Anilin entsteht, gilt dann die Gleichung:

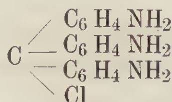


Die einsäurigen Salze des Rosanilins, von denen das Chlorhydrat den Hofmann'schen Untersuchungen zu Grunde lag, sind roth gefärbt, leicht krystallisirbar und mit Ausnahme des Chlorzinkdoppelsalzes, und besonders des Picrates und Tannates, in Wasser löslich. Die dreisäurigen Salze des Rosanilins lösen sich in Wasser mit gelber Farbe; ein Zusatz von viel Wasser bildet daraus unter Rothfärbung wieder die einsäurigen Salze.

Die Bildung der Rosanilinsalze aus der freien Base erfolgt unter Wasserabspaltung bei gleichzeitiger Addition der Säure.



Diese Auffassung haben E. und O. Fischer, nach der Ansicht von Rosenstiehl würde die Formel des Rosanilinchlorhydrats sein:



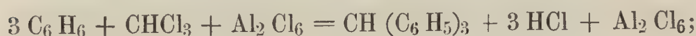
Obgleich beide Formeln, sowohl die Fischer'sche, wie die von Rosenstiehl aufgestellte, den thatsächlichen Verhältnissen in jeder Beziehung Rechnung tragen, so ist doch die erstere die heute fast allgemein angenommene.

Die freie Rosanilinbase ist ungefärbt, wird aber schon beim Liegen an der Luft roth, indem sie Kohlensäure aufnimmt und in das Carbonat übergeht.

Vor näherer Betrachtung der einzelnen Rosanilinderivate soll aber zuerst noch der Entstehungsweisen der Stammsubstanz dieser ganzen Farbstoffklasse, des Triphenylmethans kurz gedacht werden.

Das Triphenylmethan wird nach der Methode von Friedel nnd Crafts in der Weise erhalten, dass man ein Gemisch von Benzol und Chloroform mit Aluminiumchlorid behandelt

$$3\,C_6H_6 + CHCl_3 + Al_2Cl_6 = \underbrace{CH(C_6H_5)_3}_{\text{Triphenylmethan}} + 3\,HCl + Al_2Cl_6;$$

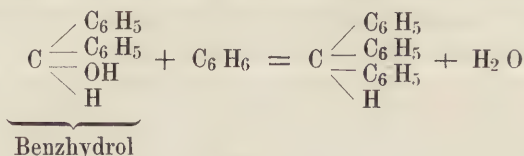


das Aluminiumchlorid findet sich unverändert in der Reactionsmasse wieder vor. Die Wirkungsweise desselben bei dieser und ähnlichen Synthesen von Kohlenwasserstoffen ist noch nicht aufgeklärt, Friedel und Crafts erklären sie in der Weise, dass aus dem Benzol und Aluminiumchlorid unter Ausscheidung von Salzsäure zunächst eine Verbindung $Al_2Cl_5 . C_6H_5$ entsteht, die mit dem Chloroform in der Weise reagirt, dass ein Atom Chlor aus dem Molecül desselben aus- und dafür die Phenylgruppe C_6H_5 eintritt; das freigewordene Chloratom vereinigt sich mit der Gruppe Al_2Cl_5 wieder zu Aluminiumchlorid, das nun neuerdings zur Wirkung kommen kann.

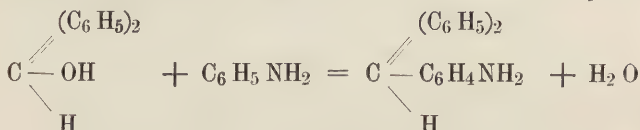
Seit Kurzem wird diese Methode von Friedel und Crafts zur Synthese verschiedener Kohlenwasserstoffe auch im Grossen angewandt.

Das Triphenylmethan kann aber auch noch auf andere Weise erhalten werden, nämlich durch Behandlung eines

Gemisches aus Benzhydrol und Benzol mit einem Wasser entziehenden Mittel (am besten Phosphorsäure-Anhydrid).

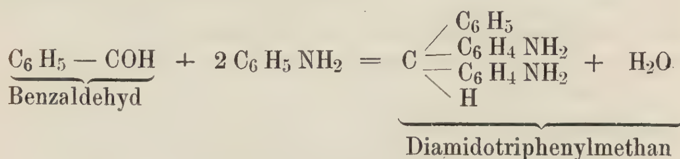


Auf diesem Wege kann man auch direct zu einem amidirten Triphenylmethan gelangen, wenn man statt Benzol Anilin anwendet:



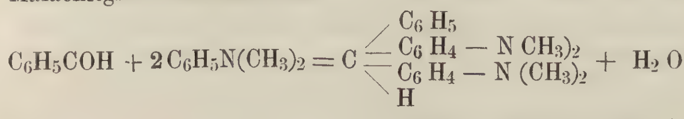
Oxydirt man den so erhaltenen Körper, der ein Monoamidotriphenylmethan ist, so erhält man Monoamidotriphenylcarbinol, dessen Salze violett gefärbt sind, aber nur sehr schwache färbende Eigenschaften besitzen; erst durch Eintritt von zwei und drei Amidogruppen erhält man aus dem Triphenylmethan brauchbare Farbstoffe.

Ein Diamidotriphenylmethan wird erhalten, wenn man ein Molecül Benzaldehyd und zwei Molecüle Anilin mit entwässertem Chlorzink erhitzt:



Oxydirt man nun dies Diamidotriphenylmethan (mit Chloranil), so erhält man das entsprechende Diamidotriphenylcarbinol; und behandelt man diesen violetten Farbstoff mit Jodmethyl, so werden die vier Wasserstoffatome der beiden Amidogruppen durch Methyl ersetzt und es entsteht ein Tetramethyldiamidotriphenylcarbinol, ein Körper, dessen Salze den schönsten grünen Farbstoff, das Malachitgrün, bilden.

Statt erst in das fertig gebildete Carbinol Methylgruppen einzuführen, wendet man im Grossen ein bereits methylirtes Amin, das Dimethylanilin an, condensirt dies mit Benzaldehyd und erhält auf diese Weise gleich Tetramethyldiamidotriphenylmethan, welches man nur zu oxydiren braucht, um es in Malachitgrün überzuführen.



$$C_6H_5COH + 2\,C_6H_5N(CH_3)_2 = C \begin{cases} C_6\,H_5 \\ C_6\,H_4 - N\,CH_3)_2 \\ C_6\,H_4 - N\,(CH_3)_2 \\ H \end{cases} + H_2\,O$$

Leukobase des Malachitgrüns.

Als Condensationsmittel wendet man Zinkchlorid, Schwefelsäure oder Natriumbisulfit an; die Oxydation wird in salzsaurer Lösung mit Bleihyperoxyd bei einer Temperatur von 60^0—80^0 vorgenommen, im Kleinen empfiehlt sich Chloranil als Oxydationsmittel. Aus der gebildeten Farbstofflösung entfernt man das gelöste Chlorblei durch Natriumsulfat, und versetzt die von dem abgeschiedenen Bleisulfat getrennte Flüssigkeit mit Kochsalz und Chlorzinklauge; es scheidet sich das Chlorzinkdoppelsalz ab.

Das freie Tetramethyldiamidotriphenylcarbinol, das aus seinen Salzen mittelst Alkali abgeschieden werden kann, stellt ein meist graues Pulver dar, welches aus Ligroin umkrystallisirt in fast farblosen Nadeln erhalten wird.

Aus dem Tetramethyldiamidotriphenylcarbinol entstehen, wie aus allen Rosanilinen, Salze, indem die Säure addirt und ein Molecül Wasser ausgeschieden wird.

Die einsäurigen Salze sind grün, die zweisäurigen, durch einen Säureüberschuss entstehenden schwach gelb gefärbt.

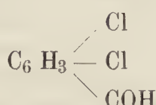
Von den einsäurigen Salzen des Tetramethyldiamidotriphenylcarbinols kommen gewöhnlich das schon erwähnte Chlorzinkdoppelsalz



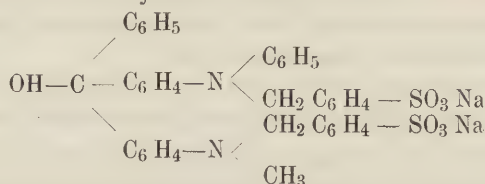
$$C_{23}\,H_{24}\,N_2 + Zn\,Cl_2 + H_2O$$

und das Oxalat $2\,(C_{23}\,H_{24}\,N_2) + 3\,C_2\,H_2\,O_4$ in den Handel; geringere Sorten auch als Eisenchloridverbindung. Die Bezeichnungen für diese Farbstoffe sind Malachitgrün, Benzoylgrün, Bittermandelölgrün, Victoriagrün etc.

Ein gelbstichigeres Grün, das sogenannte Solidgrün J, Brillantgrün oder Neu-Victoriagrün wird erhalten, wenn man statt Dimethylanilin, Diäthylanilin mit Benzaldehyd condensirt; da das Oxalat des Diäthyldiamidotriphenylcarbinols nicht krystallisirt, so kommt unter diesen Bezeichnungen meist nur das Sulfat, seltener das Chlorzinkdoppelsalz in den Handel. Condensirt man an Stelle des Benzaldehyds, Dichlorbenzaldehyd



mit Dimethyl- beziehungsweise Diäthylanilin, so erhält man Farbstoffe, die als Indigoersatz, Neu-Victoriagrün extra etc. an Stelle der mittelst Indigocarmin erzeugten grünen Mischfarben Anwendung finden. Grüne Farbstoffe, welche auch bei künstlicher Beleuchtung in ihrer natürlichen Farbe erscheinen, sind die verschiedenen Handelsmarken des Säure-Lichtgrün oder Lichtgrün S; sie entstehen durch Condensation von Benzylmethylanilin $C_6H_5N\langle^{CH_2C_6H_5}_{CH_3}$ mit Benzaldehyd und Sulfonirung des gebildeten Dimethyldibenzyldiamidotriphenylcarbinols, wobei die Sulfogruppen in die Benzylreste eintreten.

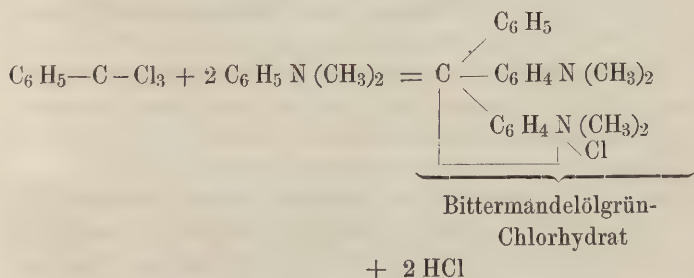


Lichtgrün S

Das Bittermandelölgrün und das Solidgrün J. färben Seide und Wolle aus schwachsauren Bädern, ebenso wird mit Tannin und Thonerde oder Tannin und Brechweinstein gebeizte Baumwolle gefärbt; die Färbungen sind jedoch wenig seifen- und nicht lichtecht.

Das Bittermandelölgrün hat das ältere Methylgrün fast vollständig verdrängt, abgesehen von dem weit billigeren Preise, hat es vor demselben den Vorzug, gegen Hitze unveränderlich zu sein.

Anstatt zuerst die Leukobase darzustellen und erst diese zum Farbstoff zu oxydiren, kann man denselben direct durch Condensation von Benzotrichlorid mit Dimethylanilin bei Gegenwart eines Wasser entziehenden Mittels erhalten. Die Reaction beginnt schon bei gewöhnlicher Temperatur und kann am Wasserbade zu Ende geführt werden.

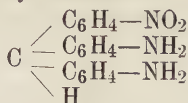


Das Malachitgrün wurde zuerst von O. Fischer aus Benzaldehyd, und kurz darauf von O. Doebner auf die angegebene Weise aus Benzotrichlorid erhalten. Zur Zeit der Entdeckung des Malachitgrüns war jedoch die Fischer'sche Synthese nicht praktisch ausführbar, da der hierzu nöthige Benzaldehyd nicht leicht zu beschaffen war. Heute ist dagegen die Doebner'sche Methode vollständig verlassen und erzeugt man Malachitgrün nur aus Benzaldehyd.

Condensirt man Benzotrichlorid mit Diphenylamin, so erhält man ein Grün, das Viridin, das ein Diphenyldiamidotriphenylcarbinol ist; die Sulfosäure desselben färbt Seide und Wolle aus schwach alkalischen Bädern; sie findet unter der Bezeichnung Alkaligrün beschränkte Verwendung.

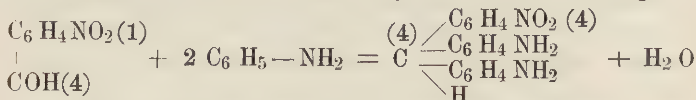
Nitrirt man das Condensationsproduct aus Benzaldehyd

und Anilin (das Diamidotriphenylmethan), so erhält man ein Mononitrodiamidotriphenylmethan



$$C \begin{cases} C_6H_4-NO_2 \\ C_6H_4-NH_2 \\ C_6H_4-NH_2 \\ H \end{cases}$$

Dieses Product ist identisch mit jenem, welches man erhält, wenn man Paranitrobenzaldehyd mit Anilin vereinigt:

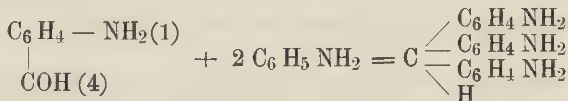


$$\begin{matrix} C_6H_4NO_2(1) \\ | \\ COH(4) \end{matrix} + 2\,C_6H_5-NH_2 = C \begin{cases} (4)\ C_6H_4NO_2\,(4) \\ C_6H_4NH_2 \\ C_6H_4NH_2 \\ H \end{cases} + H_2O$$

Da nun die Nitrogruppe dem Methankohlenstoff gegenüber sicher in der Parastellung ist, und dies Paranitrodiamidotriphenylmethan bei der Reduction Para-Leukanilin liefert, dieselbe Base, die wir schon durch Reduction des Trinitrotriphenylmethans erhalten haben, $C \begin{cases} (C_6H_4NO_2)_3 \\ H \end{cases}$ so können wir daraus den Schluss ziehen, dass eine Amidogruppe im Leukanilin in der Parastellung ist.

Das auf diese Weise erhaltene Leukanilin kann nun durch Oxydation in das entsprechende Rosanilin übergeführt werden; so einfach dieser Process der Theorie nach ist, so wird er doch in der Praxis nicht angewandt, da die Ausbeuten, besonders bei der Oxydation, höchst unbefriedigend sind.

Der directeste Weg, um zum Para-Leukanilin zu gelangen, besteht darin, ein Molecül Para-amidobenzaldehyd und zwei Molecüle Anilin (mittelst entwässertem Chlorzink) zu condensiren.

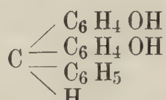


$$\begin{matrix} C_6H_4-NH_2(1) \\ | \\ COH\,(4) \end{matrix} + 2\,C_6H_5NH_2 = C \begin{cases} C_6H_4NH_2 \\ C_6H_4NH_2 \\ C_6H_4NH_2 \\ H \end{cases}$$

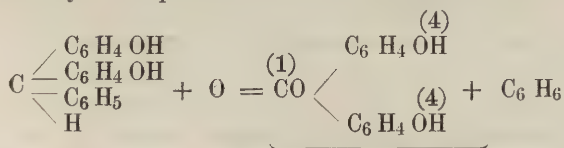
Auch diese Synthese des Para-Leukanilins bestätigt wieder, dass in demselben eine Amidogruppe in der Parastellung ist.

Es handelt sich nun darum, auch die Stellung der beiden übrigen Amidogruppen festzustellen; dies ist in der folgenden Weise geschehen:

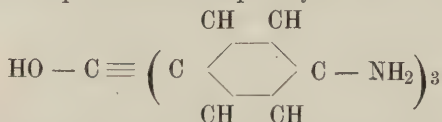
Das Diamidotriphenylmethan (das bereits erwähnte Condensationsproduct aus Benzaldehyd und Anilin) liefert bei der Behandlung mit salpetriger Säure ein Diazoderivat, aus dem durch Kochen mit Wasser ein Dioxytriphenylmethan, von der Formel



entsteht. Schmilzt man diesen Körper mit Aetzkali, so wird ein Atom Sauerstoff addirt und es entsteht ein Molecül Para-dioxybenzophenon und ein Molecül Benzol:



Da nun durch frühere Arbeiten mit Bestimmtheit nachgewiesen ist, dass im Dipara-dioxybenzophenon, wie schon der Name besagt, die beiden Hydroxyle dem Ketonkohlenstoff gegenüber in der Parastellung stehen, und da ferner die Amidogruppen des Para-Leukanilins durch diese Hydroxyle ersetzt wurden, ohne dass eine Ortsveränderung stattgefunden hätte, so ist damit erwiesen, dass auch die beiden übrigen Amidogruppen im Para-Leukanilin, beziehungsweise Para-Rosanilin in der Parastellung stehen und das Para-Rosanilin sonach ein Triparaamidotriphenylcarbinol ist:



Das Fuchsin, Rubin, Magenta etc. besteht aus einem Gemisch des salzsauren Para-Rosanilins, mit dem salzsauren Salz des nächst höheren Homologen desselben, dem Rosanilin. Beide Basen bilden sich bei der Fuchsinbereitung gleichzeitig.

Im Grossen wird das Fuchsin in der Weise dargestellt, dass man ein Gemenge aus 1 Molecül Paratoluidin, 1 Molecül

Orthotoluidin und 1 Molecül Anilin mit Arsensäure H_3AsO_4 oxydirt. Ein Gemisch der genannten Basen ist das Rothöl oder „Anilin für Roth“ des Handels; da jedoch im Verlaufe der Fabrikation ein Theil der angewandten Basen abdestillirt und diese Destillate (echappés) hauptsächlich aus Anilin und Orthotoluidin bestehen, so ist es nothwendig, einen geringen Ueberschuss dieser Amine dem Para-Toluidin gegenüber anzuwenden; ein solcher Ueberschuss von Anilin und Orthotoluidin ist denn auch im „Anilin für Roth“ vorgesehen.

Zur Darstellung des Fuchsins wird das Basengemisch mit der syrupdicken Arsensäurelösung in einem mit Rührwerk versehenen Destillationskessel 8—10 Stunden auf 180⁰ erhitzt.

Ausser den beiden Rosanilinen entstehen auch noch eine Menge braun und violettgefärbter Körper, wie das Violanilin, das Mauveïn etc., die von dem Fuchsin leicht durch ihre Unlöslichkeit in Wasser getrennt werden können. Man löst die Rohschmelze in kochendem Wasser, sättigt die vorhandene Arsensäure und arsenige Säure durch Kalk ab und filtrirt. Durch Zusatz von Kochsalz zum Filtrat erhält man das Fuchsin bereits krystallisirt und durch nochmaliges Lösen und Aussalzen vollkommen rein. Aus den Mutterlaugen des reinsten Fuchsins, dem sogenannten Rubin oder Brillantfuchsin, werden eine Reihe minder reiner Producte gewonnen, die als Fuchsin T, R, G etc. in den Handel kommen; die letzten durch Kochsalz fällbaren Antheile der Mutterlaugen sind rothbraune Farbstoffe, die durch Behandlung mit Schwefelsäure in Sulfosäuren übergeführt, als Grenat S, Marron S angewandt werden.

In den Mutterlaugen von diesen Farbstoffen ist endlich noch das Chrysanilin enthalten, welches man mit Soda ausfällt und aus Salpetersäure umkrystallisirt; das so erhaltene salpetersaure Salz des Chrysanilins (Vergleiche Chinolinfarbstoffe) kommt unter dem Namen Phosphin in den Handel; es ist deshalb von Interesse, als es der erste und lange Zeit der einzige gelbe basische Farbstoff war, der in der Färberei Verwendung fand, heute wird es seines hohen Preises wegen nicht mehr stark gebraucht.

An Stelle der Arsensäure sind auch andere Oxydationsmittel zur Darstellung von Fuchsin angewandt worden, so Zinnchlorid, Quecksilberchlorid, Quecksilbernitrat und Nitrobenzol; von diesen ist nur das letztere heute noch in Anwendung.

Nach dem von Coupier zuerst im Jahre 1866 durchgeführten Verfahren wird Anilin für Roth mit Nitrotoluolhaltigem Nitrobenzol und Eisenchlorür (beziehungsweise Eisen und Salzsäure) ähnlich wie beim Arsensäure-Verfahren erhitzt. Die Wirkungsweise des Nitrobenzols ist erst neuerdings festgestellt, es scheint nur als Oxydationsmittel zu dienen, aber sich nicht als solches an der Rosanilinbildung zu betheiligen. Trotzdem die Ausbeuten beim Nitrobenzolverfahren geringere sind als beim Arsensäureprocess, so wird dasselbe doch von vielen Fabriken angewandt, die entweder die Arsenlaugen nicht in einen Fluss abfliessen lassen dürfen, oder das Arsen aus denselben nicht regeneriren wollen.

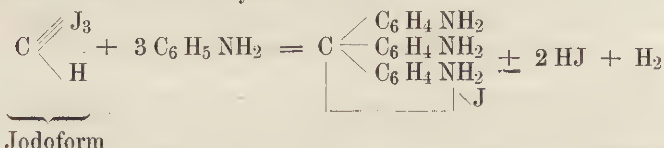
Während es für die Fuchsindarstellung im Wesentlichen gleichgültig ist, in welchem Mengen-Verhältniss das Pararosanilin und das Rosanilin darin enthalten sind, so erzeugt man doch für einen bestimmten Zweck, nämlich zur Darstellung von Blau ein Fuchsin, das nur aus Para-Rosanilin besteht; man stellt es dar, indem man 1 Molecül Paratoluidin und 2 Molecüle Anilin zusammen oxydirt.

Das Fuchsin färbt Wolle und Seide direct aus neutralem Bade; ebenso mit Tannin gebeizte Baumwolle. Die mit Fuchsin erzeugten Färbungen widerstehen wenig dem Seifen und dem Kochen mit Wasser.

Auch ist das Fuchsin wie die meisten Triphenylmethanfarbstoffe gegen Licht sehr wenig beständig. Das Para-Rosanilin kann auch in der Weise erhalten werden, dass man Anilin mit Paranitrobenzalchlorid $C_6H_4 \left\langle \begin{array}{l} CHCl_2\ (1) \\ NO_2\ (4) \end{array} \right.$ condensirt, ein Process, der hin und wieder auch im Grossen angewandt wurde.

Eine theoretisch interessante Synthese des Rosanilins ist

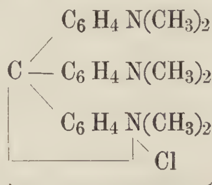
endlich die Caro'sche aus Jodoform und Anilin, auf welche Weise man das Jodhydrat erhält:



Der nach dieser Gleichung auftretende Wasserstoff wird natürlich nicht frei, sondern wirkt auf das überschüssige Jodoform reducirend.

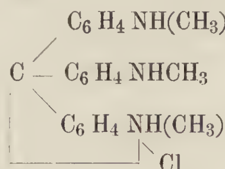
Die Wasserstoffatome der Amidogruppen des Rosanilins können durch Alkoholreste ersetzt werden, und zwar geschieht dies durch Behandlung mit Alkyl-jodiden, -bromiden- oder -chloriden (Jodmethyl, Brommethyl, Chlormethyl etc.) bei Gegenwart von Alkalien.

Durch den Eintritt von Methylgruppen oder Aethylgruppen etc. wird das Roth der Rosanilinsalze mehr und mehr blau nüancirt, es entsteht eine Reihe von violetten Farbstoffen, bis endlich im höchst methylirten Rosanilin, dem Hexamethylrosanilin, ein fast reines Blau entsteht.



Hexamethylrosanilinchlorhydrat.

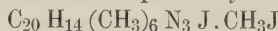
Das Trimethylrosanilin, dessen Chlorhydrat wahrscheinlich die nachstehende Formel besitzt,



ist ein violetter, in Wasser schwer löslicher Farbstoff, der durch Erhitzen von Rosanilin mit Jodmethyl und Holzgeist

(Methylalkohol) entsteht, das Jodhydrat des entsprechenden Triäthylrosanilin ist das Hofmann's Violett, ein früher in grossen Mengen verbrauchter Farbstoff.

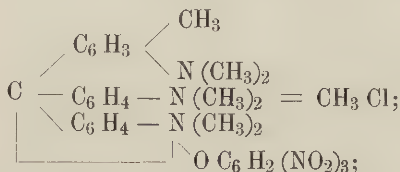
Lagert sich an das Hexamethylrosanilin noch ein Jodmethyl an, so entsteht ein Heptamethylrosanilinjodid



$$C_{20}H_{14}(CH_3)_6N_3J.CH_3J$$

das Jodgrün der Farbentechnik.

Das Jodgrün bildet in Wasser lösliche, metallisch glänzende Nadeln; wird es auf 100⁰—120⁰ erhitzt, so spaltet sich das angelagerte Molecül Jodmethyl ab, und es entsteht Hexamethylrosanilinjodid, das wieder blauviolett gefärbt ist. Das Jodgrün bildet sich stets als Nebenproduct bei der Darstellung der violetten Methyl- und Aethylderivate des Rosanilins. In den Handel kam es häufig als Pikrat (en pâte), von der Formel



heute hat das Jodgrün nur mehr historisches Interesse.

Das Chlormethylat des Hexamethylpararosanilins ist ebenfalls ein grüner Farbstoff; er bildet das Methylgrün, das 1874 zuerst von der Firma P. Monnet & Co. in La Plaine als Chlorzinkverbindung in den Handel gebracht wurde.

Das Methylgrün entsteht aus dem (weiter unten beschriebenen) Methylviolett durch Behandlung mit Chlor- oder Jodmethyl. In der Praxis wird nur das Chlormethyl verwandt. Man verfährt zur Herstellung des Methylgrüns in der Weise, dass man in eine alkoholische auf 40⁰ erwärmte Lösung von käuflichem Methylviolett einen schwachen Strom von Chlormethyl einleitet, während nach und nach die Flüssigkeit neutral gemacht wird. Um von den gleichzeitig entstehenden violetten Nebenproducten zu trennen, treibt man den Alkohol ab, löst den Rückstand in Wasser und fällt die violetten Farbstoffe mit kohlensaurem Kalk.

Aus der abfiltrirten Lösung wird der Farbstoff durch Zusatz von Chlorzinklauge, als Chlorzinkdoppelsalz gefällt, welches wie erwähnt als solches in den Handel kommt.

Ein gelbstichigeres Grün, wie das Methylgrün bildet das entsprechende Aethylderivat; auch dieses kommt als Zinkdoppelsalz in den Handel.

Auch das Methylgrün zeigt wie das Jodgrün den Uebelstand, dass es schon bei 110⁰—120⁰ Chlormethyl abspaltet und violett wird.

Trotz dieses Uebelstandes wurde vor Einführung des Bittermandelölgrüns, das Methylgrün in grossen Quantitäten erzeugt; heute ist es wohl fast vollständig verlassen.

Der erste grüne Anilinfarbstoff, der noch vor dem Jodgrün Anwendung gefunden hat und erst durch dieses entbehrlich wurde, ist das Aldehydgrün, welches aus dem bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf ein Gemisch von Aldehyd und Rosanilin sich bildenden Violett entsteht.

Man verfährt zur Darstellung des Aldehydgrüns in der Weise, dass man Rosanilin, Aldehyd und Schwefelsäure so lange erhitzt, bis sich eine Probe der Schmelze mit violetter Farbe in Wasser löst. Man giesst dann in eine stark verdünnte Lösung von Natriumthiosulfat ein und kocht einige Minuten; es scheiden sich Schwefel und grau gefärbte Nebenproducte ab, während die Lösung intensiv grün gefärbt ist. Die freie Base kann aus dieser Lösung mittelst Natriumacetat oder Natriumcarbonat und Kochsalz gefällt werden, während sich das Chlorzinkdoppelsalz durch Zusatz von Chlorzinklauge abscheiden lässt; dasselbe kam, ebenso wie das Pikrat, als Paste in den Handel. In den meisten Fällen wurde jedoch das Aldehydgrün nicht in den Farbenfabriken, sondern in den Färbereien selbst dargestellt und gleich die erhaltene Farbstofflösung als solche aufgebraucht.

Es braucht wohl nicht erwähnt zu werden, dass auch das Aldehydgrün nur geschichtliches Interesse beansprucht.

Die Constitution des Aldehydgrüns ist bisher noch nicht festgestellt. Hofmann giebt dafür die Formel $C_{22} H_{27} N_3 S_2 O$ an, welche Formel darauf hindeuten würde,

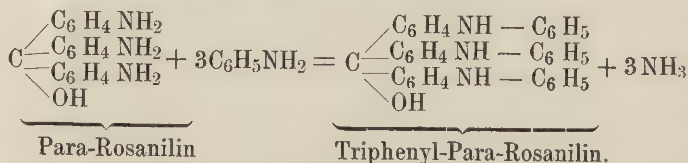
dass sich ein Molecül Rosanilinbase, ein Molecül Aldehyd und zwei Molecüle Schwefelwasserstoff zu einem Molecül Aldehydgrün summiren:



$$C_{20}\,H_{19}\,N_3 + C_2\,H_4\,O + H_2\,S = C_{22}\,H_{27}\,C_3\,S_2\,O.$$

Wahrscheinlich ist das Aldehydgrün ein Chinaldinderivat; die Bildung des Violetts ist jedenfalls der des Chinaldins analog.

Anstatt Alkoholradicale kann man in die Amidogruppen der Rosaniline auch Phenylreste einführen; dies geschieht, indem man die freie Rosanilinbase mit Anilin erhitzt; es treten auf diese Weise drei Phenylgruppen ein, während drei Molecüle Ammoniak abgespalten werden.



Para-Rosanilin Triphenyl-Para-Rosanilin.

Von den beiden Rosanilinen ist es besonders das Para-Rosanilin, das zu dieser Reaction verwandt wird, da nur dies ein schönes, nicht rothstichiges Blau liefert.

Zur Blaufabrikation dient daher nur eine Base, die man aus dem reinsten blaustichigen Fuchsin, das, wie schon erwähnt durch Oxydation von zwei Molecülen Anilin und einem Molecül Paratoluidin erhalten wird, darstellt.

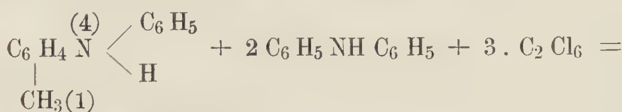
Das salzsaure Triphenyl-Rosanilin kommt unter dem Namen „Spiritusblau“ oder „Bleu soluble à l'alcool“ in den Handel. Zur Darstellung im Grossen verfährt man in der Weise, dass man 1 Theil Para-Rosanilin mit etwa 10 Theilen Anilin und etwas Benzoësäure bis zum Siedepunkt des letzteren erhitzt. Ist die Reaction beendet, so versetzt man mit Salzsäure, wobei sich das Blau abscheidet, während das Anilinchlorhydrat in Lösung bleibt.

Die Wirkung der Benzoësäure bei der Reaction ist nicht aufgeklärt; sie kann auch durch andere Körper wie Essigsäure, Stearinsäure etc. ersetzt werden; stets ist aber die

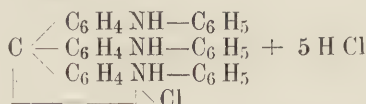
Anwesenheit eines der genannten Körper nothwendig, um ein schönes (grünstichiges) Blau zu erhalten. Sowohl die Benzoësäure, als auch Stearinsäure oder Essigsäure, wenn man solche angewendet hat, lassen sich fast ohne Verlust aus der Schmelze wiedergewinnen.

Ausser der Anwendung von möglichst reiner Para-Rosanilinbase, ist es nothwendig, auch ein von Toluidinen möglichst freies Anilin anzuwenden, da meistens die höheren Homologen des Anilins rothstichigere und deshalb minderwerthige Blaus liefern. Ein solches fast chemisch reines Anilin kommt denn auch unter dem Namen „Blauöl" oder „Anilin für Blau" in den Handel. Das Blau aus Rosanilin und reinem Paratoluidin ist übrigens auch grünstichig.

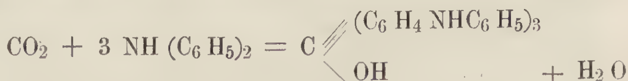
Das Triphenylrosanilin kann nach Girard und de Laire auch durch Behandlung von Phenylparatoluidin und Diphenylamin mit Kohlenstoffhexachlorid erhalten werden.



Phenyl-para-Toluidin



Endlich kann das Triphenyl-Rosanilin auch aus Diphenylamin dargestellt werden, indem man ein Gemisch dieser Base mit Oxalsäure längere Zeit auf 110⁰—120⁰ erhitzt. Hierbei wird die Oxalsäure in Kohlenoxyd und Kohlensäure gespalten, die sich mit dem Diphenylamin weiter in der Weise condensirt, dass sie den erforderlichen Methankohlenstoff liefert.



Der Farbstoff wird durch Auskochen mit Alkohol, worin er fast unlöslich ist, gereinigt und führt den Namen Diphenylaminblau. Wenn nun auch nach dieser Entstehungsweise mit

grosser Bestimmtheit zu vermuthen ist, dass das Diphenylaminblau mit dem Triphenyl-Rosanilin identisch ist, so ist dies doch analytisch noch nicht festgestellt worden. Das Diphenylaminblau ist heute fast vollständig verschwunden; man zieht vor, aus Para-Rosanilin grünstichige Blaus darzustellen.

Ebenso wie man vom Diphenylamin ausgehend direct zu phenylirten Rosanilinen gelangen kann, kommt man auch zu methylirten Rosanilinen, wenn man Dimethylanilin als Ausgangsproduct wählt.

Bereits im Jahre 1861 erhielt Lauth durch Oxydation von rohem Methylanilin einen violetten Farbstoff; an eine Darstellung desselben im Grossen konnte aber erst dann gedacht werden, als Bardy die Fabrikation des Dimethylanilin aus Anilin, Methylalkohol und Salzsäure gelang.

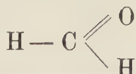
Zur Darstellung dieses aus Dimethylanilin entstehenden Farbstoffs, dem sogenannten „Methylviolett", mischt man die Base mit Kupferchlorid und Kaliumchlorat oder Kupfersulfat und Kaliumchlorat, in beiden Fällen unter Zusatz von Essigsäure, und Kochsalz oder Sand. Man erwärmt auf 50⁰—60⁰; ist die Reaction vollendet, so laugt man mit Wasser aus, wobei das gebildete Methylviolett als schwer lösliches Kupferchlorür-Doppelsalz zurückbleibt, das man mit Schwefelwasserstoff zerlegt. Nach dem Abfiltriren des ausgefällten Kupfersulfids, fällt man das Chlorhydrat des Farbstoffs mit Kochsalz aus. Man kann auch die Kupferchlorürverbindung mit Eisenchlorid zersetzen.

An Stelle von Kaliumchlorat und Kupfersalzen kann man auch andere Oxydationsmittel, wie Jod, Chloranil etc. anwenden. Salzsaures Dimethylanilin in wässeriger Lösung mit Braunstein, Bleihyperoxyd etc. behandelt, liefert nur spärlich Violett.

Das Methylviolett kommt als Chlorhydrat in grünglänzenden, amorphen Stücken in den Handel, die sowohl in Wasser, wie auch in Alkohol leicht löslich sind.

Ueber die Bildungsweise des Methylvioletts sind bisher nur Vermuthungen aufgestellt worden. Wahrscheinlich wird zu Beginn der Reaction aus einem Theil des Dimethylanilins

Monomethylanilin gebildet, während die abgespaltene Methylgruppe zu Formaldehyd



oxydirt wird, der sich mit dem übrigen Dimethylanilin und Monomethylanilin zu Triphenylmethanderivaten condensirt, die schliesslich zu Triphenylcarbinolderivaten oxydirt werden.

Das Methylviolett ist ein wechselndes Gemenge von methylirten Rosanilinen; neben Hexamethyl-Para-Rosanilinen kommen auch Pentamethyl-, Tetramethyl-- und wohl auch Trimethyl-Para-Rosaniline darin vor. Da mit der Zahl der eintretenden Methylgruppen das Violett immer blauer wird, so bilden an Hexamethyl-Para-Rosanilin reiche Violetts die blauesten, und die, welche hauptsächlich aus Tetramethyl- und Trimethyl-Para-Rosanilin bestehen, die röthesten Handelsmarken, die man durch Hinzufügen der Buchstaben B — 6 B zu der Bezeichnung Methylviolett von einander unterscheidet.

Im Kleinen stellt man das Methylviolett zweckmässig durch Oxydation von Dimethylanilin mit Chloranil*) dar.

Behandelt man das Methylviolett mit Benzylchlorid $C_6 H_5 CHCl_2$, so werden die noch freien Wasserstoffatome in den Amidogruppen der nicht erschöpfend methylirten Rosaniline durch die Benzylgruppe ersetzt; solche benzylirte Violetts kommen ebenfalls unter dem Namen „Methylviolett“ entweder allein oder gemischt mit eigentlichem Methylviolett in den Handel.

Fast reines Hexamethyl-Para-Rosanilin wird seit Kurzem von der Badischen Anilin- und Sodafabrik und dem Verein für chemische Industrie, vormals

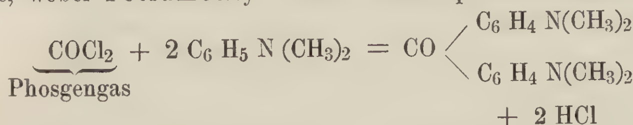
*) Das Chloranil oder Tetrachlorchinon entsteht aus vielen Benzolderivaten beim Behandeln mit Chlor; man stellt es dar, indem man Trichlorphenol mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure oxydirt oder, indem man Phenol mit Kaliumchlorat und Salzsäure behandelt. Die Wirkung des Chloranils äussert sich in zweierlei Weise, einerseits wirkt es Wasser entziehend, andererseits oxydirend; in beiden Fällen verwandelt es sich in Tetrachlorhydrochinon.

$$\text{I.} \ldots C_6 Cl_4 O_2 + H_2O = C_6 Cl_4 (OH)_2 + O.$$

$$\text{II.} \ldots C_6 Cl_4 O_2 + H_2 = C_6 Cl_4 (OH)_2$$

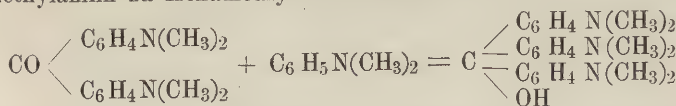
Bindschedler & Busch nach einem äusserst sinnreichen und vorzügliche Ausbeute liefernden Verfahren dargestellt.

Man behandelt nämlich Dimethylanilin bei Gegenwart von Aluminiumchlorid mit Kohlenoxychlorid oder Phosgengas, wobei Tetramethyldiamidobenzophenon entsteht.



$$\underbrace{COCl_2}_{\text{Phosgengas}} + 2\, C_6H_5N(CH_3)_2 = CO\begin{cases} C_6H_4N(CH_3)_2 \\ C_6H_4N(CH_3)_2 \end{cases} + 2\, HCl$$

Dies condensirt sich mit einem weiteren Molecül Dimethylanilin zu Hexamethyl-Para-Rosanilin.



$$CO\begin{cases} C_6H_4N(CH_3)_2 \\ C_6H_4N(CH_3)_2 \end{cases} + C_6H_5N(CH_3)_2 = C\begin{cases} C_6H_4N(CH_3)_2 \\ C_6H_4N(CH_3)_2 \\ C_6H_4N(CH_3)_2 \\ OH \end{cases}$$

Die Salze dieser Base sind leicht lösliche und schön krystallisirende Violetts.

Das Phosgengas wird durch directe Vereinigung von Chlor und Kohlenoxyd am Sonnenlicht gewonnen.

Das Tetramethyldiamidobenzophenon condensirt sich aber auch mit anderen Basen ausser Dimethylanilin, so entsteht mit Phenyl-α-Naphtylamin . $C_{10}H_7 - NH - C_6H_5$ das α-Naphtyltetramethyltriamidotriphenylcarbinol eine Base, deren Zinkdoppelsalz das Victoriablau ist.

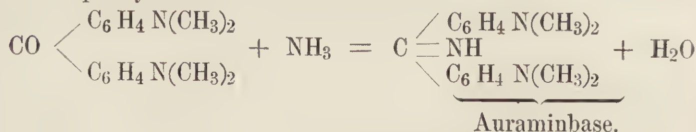


$$\underbrace{C\begin{cases} C_6H_4N(CH_3)_2 \\ C_6H_4N(CH_3)_2 \\ C_6H_4N\begin{cases} C_{10}H_7 \\ H \end{cases} \\ OH \end{cases}}_{\text{Base des Victoriablaus.}} \quad \text{oder vielleicht} \quad C\begin{cases} C_6H_4N(CH_3)_2 \\ C_6H_4N(CH_3)_2 \\ C_{10}H_6N\begin{cases} C_6H_5 \\ H \end{cases} \\ OH \end{cases}$$

Dasselbe ist leicht löslich in Wasser; sein Hauptvorzug ist, dass es ähnlich dem Methylenblau tannirte Baumwolle waschecht färbt.

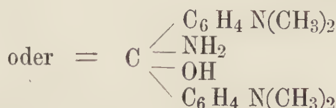
Behandelt man das Tetramethyldiamidobenzophenon mit Ammoniak bei Gegenwart eines Condensationsmittels, so entsteht eine farblose Base, deren Salze schön gelb gefärbt sind; das Chlorhydrat derselben ist das Auramin des Handels. Die Constitution des Auramins ist noch nicht erforscht; seiner Ent-

stehungsweise nach, ist es aber wahrscheinlich als ein Derivat des Diphenylmethans anzusehen.



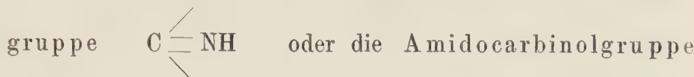
$$CO \begin{matrix} / C_6H_4N(CH_3)_2 \\ \\ \backslash C_6H_4N(CH_3)_2 \end{matrix} + NH_3 = C \begin{matrix} / C_6H_4N(CH_3)_2 \\ = NH \\ \backslash C_6H_4N(CH_3)_2 \end{matrix} + H_2O$$

Auraminbase.



$$\text{oder} = C \begin{matrix} / C_6H_4N(CH_3)_2 \\ - NH_2 \\ - OH \\ \backslash C_6H_4N(CH_3)_2 \end{matrix}$$

Charakteristisch für das Auramin ist die Acetonimidgruppe



$C \begin{matrix} / \\ = NH \\ \backslash \end{matrix}$ oder die Amidocarbinolgruppe



$$C \begin{matrix} / \\ - NH_2 \\ - OH \\ \backslash \end{matrix}$$

Das Auramin bildet gut krystallisirende gelbe Salze. Durch Säuren wird das Auramin wieder in Tetramethyldiamidobenzophenon und Ammoniak gespalten.

Lässt man auf das Tetramethyldiamidobenzophenon statt Ammoniak Anilin einwirken, so entsteht ebenfalls ein gelber Farbstoff, der höchst wahrscheinlich das Phenylderivat des Auramins ist.

Das Auramin ist für die Baumwollenfärberei als basischer Farbstoff, welcher mit Tannin gebeizte Baumwolle färbt, von hoher Bedeutung.

Die Unlöslichkeit des Anilinblaus in Wasser führte Nicholson zu dem seither sowohl hier, als auch bei anderen Farbstoffklassen oft gebrauchten Mittel zur Löslichmachung von Farbstoffen, nämlich der Sulfonirung. Alle Sulfosäuren der Triphenylmethanfarbstoffe, mit Ausnahme des sogenannten Alkaliblaus und Alkaligrüns, in denen durch den Eintritt der Sulfogruppen der basische Charakter noch nicht ganz aufgehoben ist, färben Baumwolle schlecht, fixiren sich aber weit leichter und dauerhafter als die nicht sulfonirten Farbstoffe auf Seide und Wolle.

Die Sulfonirung des Fuchsins wird mit rauchender Schwefelsäure vorgenommen. Man erhält durch Erhitzen auf 100—170⁰ C. eine Di- oder Trisulfosäure, deren saure Natronsalze ein grün glänzendes, in Wasser leicht lösliches Pulver bilden, welches unter dem Namen Säurefuchsin oder Fuchsin S angewandt wird. Es färbt aus stark sauren Bädern und lässt sich mit anderen sauren Farbstoffen, wie Säuregelb oder Indigocarmin etc., combiniren.

Wie alle Farbstoffe beim Sulfoniren an Färbekraft einbüssen, so ist auch diejenige des Säurefuchsins fast nur halb so gross, wie die des nicht sulfonirten Fuchsins.

Die violetten Triphenylmethanfarbstoffe werden, wenn auch seltener als das Fuchsin, ebenfalls in Sulfosäuren übergeführt.

Erhitzt man Alkoholblau mit concentrirter Schwefelsäure auf 30⁰—35⁰ C., so entsteht eine Monosulfosäure, deren Natriumsalz als „Alkaliblau" verwandt wird. Das Alkaliblau löst sich mit schwach bläulicher Farbe in Wasser, die Lösung wird erst intensiv blau, wenn man ansäuert. Das Färben von Seide und Wolle wird in der Weise vorgenommen, dass man aus schwach alkalischer Lösung färbt, hierbei wird das in reinem Zustande farblose Natronsalz als solches von der Faser aufgenommen. Taucht man nun hierauf in ein mit Schwefelsäure angesäuertes Bad, so wird die intensiv gefärbte Sulfosäure frei gemacht; die Faser wird rein blau.

Behandelt man Alkoholblau mit 3—4 Theilen Schwefelsäure anfangs bei 60⁰, zuletzt bei 100⁰—110⁰, so entstehen hauptsächlich Di- und Trisulfosäuren. Das Ammonium- oder Natriumsalz derselben kommt als Wasserblau oder Baumwollenblau in den Handel; es färbt Baumwolle mittelst Tannin oder Thonerdebeizen, ausserdem dient es zur Herstellung von Mischfarben auf Seide und Wolle, da das Alkaliblau wegen seiner eigenthümlichen Behandlungsweise mit anderen Farbstoffen nicht gleichzeitig aufgefärbt werden kann.

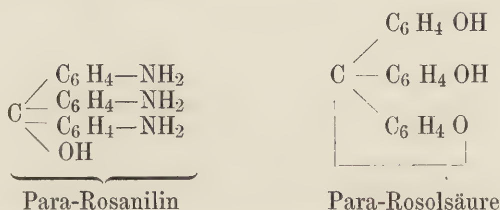
Zu Sulfosäuren des Malachitgrüns und verwandter Farbstoffe kann man auf zwei Wegen gelangen, entweder man behandelt die Leukobase mit Schwefelsäure und oxydirt erst

dann zum Farbstoff, oder man sulfonirt die schon fertig gebildete Farbbase. In beiden Fällen entsteht eine Monosulfosäure neben höher sulfonirten Producten.

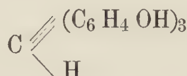
Die Natriumsalze dieser Sulfosäuren kommen als Helvetiagrün oder Säuregrün in den Handel. Die Anwendung dieses Farbstoffes ist im Zunehmen begriffen.

Ausser den bisher behandelten basischen Triphenylmethanfarbstoffen giebt es auch hier eine Reihe entsprechender saurer Farbstoffe, die man gewöhnlich als Rosolsäuregruppe bezeichnet.

Diazotirt man das Para-Rosanilin und kocht die entstandene Diazoverbindung mit Wasser, so entsteht das Anhydrid eines Trioxytriphenylcarbinols, das Aurin oder die Para-Rosolsäure.



Bei der Reduction entsteht aus dem Aurin Trioxytriphenylmethan:



Aus dem Rosanilin entsteht durch Diazotirung die Rosolsäure, die sonach das Anhydrid eines Trioxydiphenyltolylcarbinols ist.

Weit früher als die beiden Rosolsäuren auf diesem Wege von Caro erhalten wurden, stellte man dieselben durch Erhitzen von Phenol mit Oxalsäure und Schwefelsäure auf 120^0—130^0 dar. Dabei entsteht aus der Oxalsäure Kohlensäure, deren Kohlenstoff das Atom wird, um welches herum sich die Phenylreste anlagern. Das Reactionsproduct enthält

neben Para-Rosolsäure und Rosolsäure eine Reihe von Nebenproducten.

Die rohe Schmelze kommt als metallglänzendes, dunkelrothes Harz unter dem Namen „gelbes Corallin“ in den Handel, aus welchem durch Behandeln mit Ammoniak unter Druck das „rothe Corallin“ oder Päonin gebildet wird, welches wahrscheinlich aus einer Reihe von Zwischenproducten zwischen Corallin und Rosanilin besteht.

Behandelt man das gelbe Corallin mit Anilin und etwas Benzoësäure, so werden die Hydroxyle durch Anilinreste ersetzt; es entsteht ein blauer Farbstoff, das Azulin, welches sonach mit dem Anilinblau identisch sein dürfte.

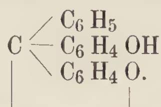
Das „gelbe“ und auch das „rothe“ Corallin werden heute in der Färberei fast gar nicht, in der Druckerei wenig mehr angewandt; das Azulin, das vor Entdeckung des Anilinblaus stark in Gebrauch war, ist schon längst vollständig verlassen.

Im Jahre 1855 erhielt Reichenbach aus einigen Fractionen des Buchenholztheers beim Behandeln mit Barytwasser einen blauen Farbstoff, den er Cedriret oder Pittakal nannte; dieser Farbstoff ist wahrscheinlich identisch mit der Eupittonsäure, die Liebermann zuerst untersuchte, und Hofmann durch Einwirkung von Kohlenstoffhexachlorid (C_2Cl_6) auf eine Mischung aus zwei Molecülen Pyrogalloldimethyläther und einem Molecül Methyl-Pyrogalloldimethyläther erhielt. Der Farbstoff ist ein Hexaoxymethylaurin, $C_{19}H_8(OCH_3)_6O_3$; practische Verwendung hat er nie gefunden.

Aehnlich wie aus Benzotrichlorid und Aminen Amidoderivate des Triphenylcarbinols entstehen, wurden von Döbner Oxyderivate aus Benzotrichlorid und Phenolen erhalten.

Der einfachste Vertreter dieser Farbstoffklasse ist das Benzaurin, das aus einem Molecül Benzotrichlorid und zwei

Molecülen Phenol entsteht. Es besitzt die Zusammensetzung



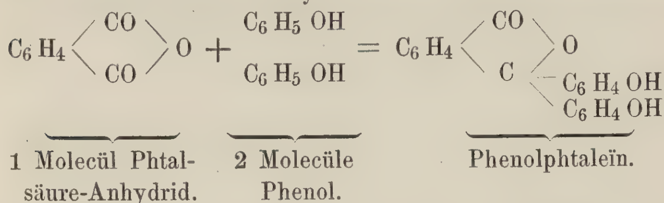
Durch Reduction entsteht daraus Dioxytriphenylmethan. Angewandt ist das Benzaurin ebensowenig worden, wie das analoge aus Resorcin und Benzotrichlorid entstehende Resorcinbenzeïn, dagegen wurde das Condensationsproduct aus Benzotrichlorid und Pyrogallol oder Gallussäure als sogenanntes „Anthracenviolett" einige Zeit in den Handel gebracht.

VII. Capitel.

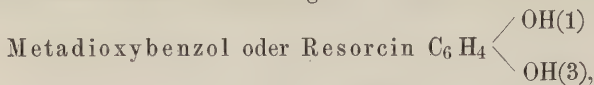
Phtaleïne, ihre Synthese und Constitution. — Phenolphtaleïn. — Das Fluoresceïn und seine Derivate. — Eosin, Aureosin, Rubeosin. — Erythrosin. — Nitrirte Fluoresceïne. — Im Phtalsäurekern substituirte Fluoresceïne. — Phloxin. — Rose bengale. — Reactionen der Fluoresceïnderivate. — Galleïn und Cöruleïn. — Synthese von Anthracenderivaten mittelst Phtalsäure-Anhydrid, Monooxyanthrachinone, Alizarin, Anthragallol.

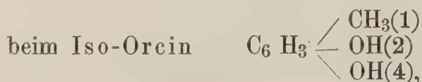
An die Gruppe der Rosanilinderivate schliessen sich unmittelbar die Phtaleïne an, die gleichfalls Abkömmlinge des Triphenylmethans sind, sich aber alle von einer bestimmten Verbindung des letzteren, dem Anhydrid der Triphenylcarbinol-carbonsäure, dem Phtalophenon ableiten.

Die Phtaleïne wurden 1871 von Adolf Baeyer entdeckt, der sie durch Condensation der Phenole mit Phtalsäureanhydrid erhielt. Das einfachste Phtaleïn entsteht aus Phenol und Phtalsäure-Anhydrid



Bei einigen Phenolen erfolgt die Condensation mit dem Phtalsäure-Anhydrid bei 200⁰ C. und ohne dass es nöthig wäre, ein Condensationsmittel hinzuzufügen. Dies ist der Fall beim





beim Pyrogallol $C_6H_3 \begin{cases} OH(1) \\ OH(2) \\ OH(4) \end{cases}$ und endlich

beim Phloroglucin $C_6H_3 \begin{cases} OH(1) \\ OH(3) \\ OH(5). \end{cases}$

Andere Phenole vereinigen sich mit dem Phtalsäure-Anhydrid bei 100^0—120^0 C., aber es ist die Anwesenheit eines Condensationsmittels (Schwefelsäure, Zinnchlorid oder entwässertes Chlorzink) nöthig; hierher gehören:

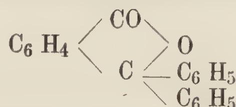
das Phenol C_6H_5OH,

das Para- und das Ortho-Kresol $C_6H_4 \begin{cases} CH_3\,(1)\,(1) \\ OH\,(2)\,(4), \end{cases}$

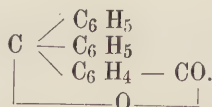
das Orcin $C_6H_3 \begin{cases} CH_3(1) \\ OH(3) \\ OH(5), \end{cases}$

ferner die beiden Naphtole $C_{10}H_7OH$ (α), (β), das Ortho-dioxybenzol oder Brenzkatechin $C_6H_4 \begin{cases} OH\,(1) \\ OH\,(2) \end{cases}$ und endlich das Paradioxybenzol oder Hydrochinon $C_6H_4 \begin{cases} OH\,(1) \\ OH\,(4). \end{cases}$

Die Phtaleïne sind Hydroxylderivate des Phtalophenons

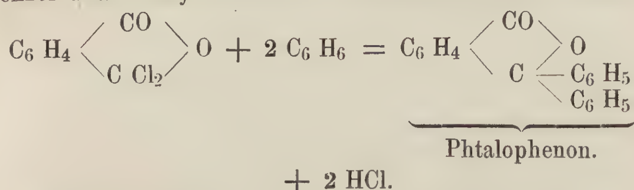


oder als Triphenylmethanderivat, (analog den Rosanilinen geschrieben)



Das Phtalophenon ist als solches zuerst von Friedel und

Crafft s dargestellt worden, indem dieselben ein Gemisch von Benzol und Phtalylchlorid mit Aluminiumchlorid erhitzten.

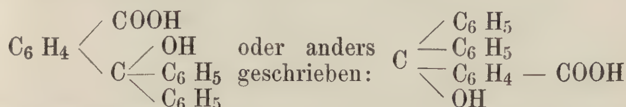


Phtalophenon.

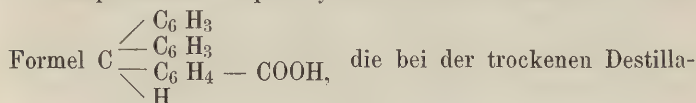
$+ 2 HCl$.

Die Entdeckung des Phtalophenons fällt weit nach der der Phtaleïne selbst.

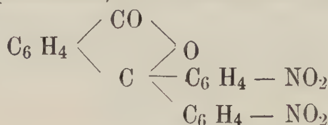
Mit concentrirtem alkoholischem Kali erhitzt, verwandelt sich das Phtalophenon in das Kaliumsalz einer Triphenylcarbinol-carbonsäure von der Formel



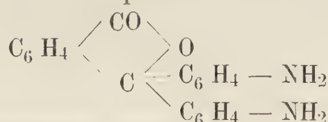
Diese Carbonsäure ist wenig beständig; sie verliert leicht Wasser und verwandelt sich wieder in Phtalophenon, ihr inneres Anhydrid, zurück. Behandelt man die Triphenylcarbinol-Carbonsäure mit Zink in alkalischer Lösung, so entsteht die entsprechende Triphenylmethancarbonsäure von der



Formel, die bei der trockenen Destillation Triphenylmethan giebt. Während durch diesen deductiven, analytischen Gang Baeyer den inneren Bau des Phtalophenons kennen gelehrt hat, ist auch die Constitution der Phtaleïne selbst durch synthetischen Aufbau aus demselben festgestellt worden. Behandelt man das Phtalophenon mit Salpetersäure, so entsteht ein Dinitroproduct,

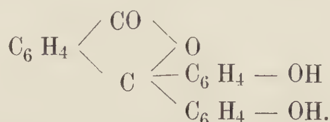


welches zu einem Diamidoproduct



reducirt werden kann.

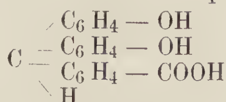
Lässt man nun auf dieses salpetrige Säure einwirken und kocht die entstandene Diazoverbindung mit Wasser, so entsteht das Dioxyphtalophenon, welches identisch ist mit dem aus Phenol und Phtalsäure-Anhydrid erhaltenen Phenolphtaleïn



Die Stellungen der Hydroxylgruppen in den einzelnen Phtaleïnen, gegenüber den Bindungen mit dem Methankohlenstoff, sind mit Sicherheit nicht festgestellt, wahrscheinlich nehmen sie im Phenolphtaleïn die Parastellung ein, während im Resorcinphtaleïn die beiden Hydroxyle und die Bindung mit dem Methankohlenstoff sich in der Stellung 1 : 3 : 5 befinden dürften.

Das Phenolphtaleïn bildet farblose Krystalle, löst sich aber in Alkalien mit rother Farbe. Diese Reaction ist sehr empfindlich. Da Alkali-Carbonate das Phenolphtaleïn ebenfalls röthen, und die rothe Farbe durch Kohlensäure nicht verändert wird, so gelingt es bei Anwendung von Phenolphtaleïn als Indicator, Carbonate direct mit Säure zu titriren, ohne die frei werdende Kohlensäure (wie bei Anwendung von Lackmus) durch Kochen verjagen zu müssen.

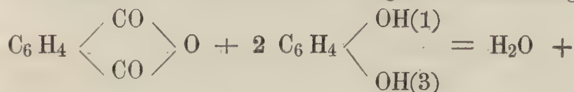
Behandelt man das Phenolphtaleïn in alkalischer Lösung mit Zinkstaub, so entsteht das Phenolphtalin

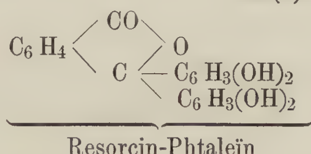


welches sich in Lösung äusserst leicht, schon bei der Berührung

mit der Luft wieder zu Phenolphtaleïn oxydirt. Die schön roth gefärbten Salze des Phenolphtaleïns sind als Farbstoffe nicht brauchbar; ebensowenig die des entsprechenden Resorcinderivates: des Fluoresceïns.

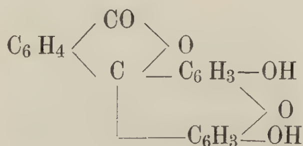
Das Fluoresceïn entsteht nach folgenden Gleichungen





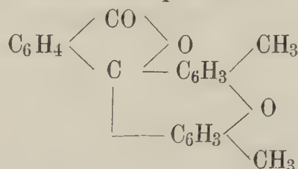
Resorcin-Phtaleïn

Dieses Resorcin-Phtaleïn oder Tetraoxyphtalophenon ist jedoch nur ein Zwischenproduct, das sich sofort unter Abspaltung von einem Molecül Wasser in das Fluoresceïn



umwandelt.

Eine ähnliche Anhydridbildung wie beim Fluoresceïn findet bei einer Reihe anderer Phtaleïne statt, so beispielsweise auch bei einem nächst höheren Homologen des Phenolphtaleïns, dem Para-Kresolphtaleïn.

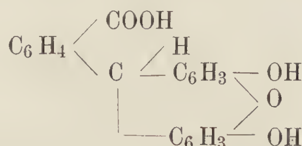


Das Fluoresceïn bildet braune, in Wasser unlösliche, in Alkohol nur wenig, leichter in Eisessig lösliche Krystalle, deren alkalische Lösung concentrirt braun, verdünnt gelb gefärbt ist und dann eine prächtig hellgrüne Fluorescenz zeigt.

Das Färbevermögen dieser alkalischen Lösungen ist äusserst gross. Zwei bis drei Theile Fluoresceïn ertheilen noch einer Million Theilen Wasser eine intensive Fluorescenz.*)

Das Fluoresceïn färbt die Seide gelb mit wunderbar grüner Fluorescenz, leider ist es zu unecht, um als Farbstoff grössere Verwendung zu finden.

Durch Zinkstaub wird das Fluoresceïn in alkalischer Lösung unter Addition von zwei Atomen Wasserstoff zu Fluorescin reducirt, dem die Formel



zukommt; das Fluorescin oxydirt sich noch rascher, wie aus Phenolphtalin, Phenolphtaleïn entsteht, wieder zu Fluoresceïn.

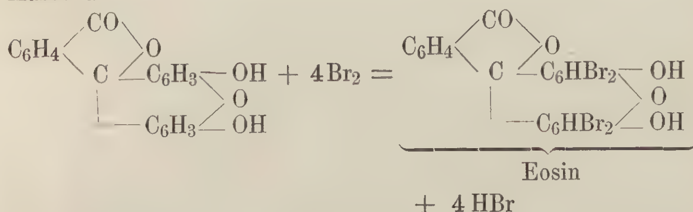
Führt man in das Fluoresceïn Brom ein, so wird zwar dessen Farbe verändert, aber zugleich seine Widerstandsfähigkeit erhöht.

Mit Chlor oder Hypochloriten bei Gegenwart von Alkali behandelt, liefert es ein nicht näher untersuchtes Chlorirungsproduct, dessen orange Lösung ebenfalls fluorescirt; behandelt man das Chlorirungsproduct, welches unter dem Namen „Auréosine" verwandt wird, mit Salpetersäure, so entsteht ein herrliches Roth, das „Rubéosine". Beide Farbstoffe wurden zuerst von Girard, Wilm & Bouchardat beschrieben; sie haben nur sehr beschränkte Verwendung gefunden. Das erste im Grossen dargestellte Substitutionsproduct des Fluoresceïns ist das von Caro entdeckte Tetrabromfluoresceïn oder Eosin, welches durch Einwirkung

---

*) Eine interessante Anwendung des Fluoresceïns wurde (1877) von A. Kop auf Veranlassung der Firma L. Durand & Huguenin in Basel gemacht, um den Zusammenhang zwischen Bodensee beziehungsweise Rhein und Donau festzustellen. Zwischen Möhringen und Immendingen wurde die alkalische Lösung von 10 kg Fluoresceïn in die Donau versenkt; nach Verlauf von 60 Stunden zeigte das Wasser der Ach, eines kleinen sich in den Bodensee ergiessenden Flüsschens, deutliche Fluorescenz, die circa 36 Stunden anhielt.

von Brom oder Bromwasser auf in Eisessig gelöstes Fluoresceïn erhalten wird; es scheidet sich dabei als rothe krystallinische Masse ab.



Die Alkalisalze des Eosins sind rothgefärbt und färben in schwachsaurem Bade Seide und Wolle schön rosa. Auf Baumwolle zieht das Eosin nicht, lässt sich aber, wenn auch sehr wenig fest, als Bleilack darauf fixiren.

Die Umwandlung des Fluoresceïns in Eosin kann auch auf der Faser vorgenommen werden; man braucht hierzu blos die Seide mit Fluoresceïn zu färben, dann in Bromwasser zu tauchen und endlich mit verdünnter Alkalilauge zu waschen. Selbstverständlich ist dies nur ein eleganter Vorlesungsversuch, ohne jede practische Bedeutung.

Erythrosin oder Primerose soluble ist das dem Eosin analoge Tetrajodderivat des Fluoresceïns; man stellt es dar, indem man die berechnete Menge Jod und Kupferchlorat zu Fluoresceïn, das in Alkohol suspendirt ist, hinzufügt. Die Reaction vollzieht sich am Wasserbade; das zugesetzte Kupferchlorat hat den Zweck, die entweichende Jodwassersäure zu oxydiren, die sonst auf das gebildete Jodsubstitutionsproduct wieder reducirend wirken und so die Jodirung verhindern würde.

Das Eosin und das Erythrosin kommen als krystallisirte Natron- oder Kalisalze in den Handel; dieselben sind leicht löslich in Wasser, aus der schwach fluorescirenden Lösung fällen Säuren das Eosin oder Erythrosin vollständig aus, so dass die darüber stehende Flüssigkeit farblos ist. Behandelt man das Eosin mit Aethylbromid oder -jodid, so entsteht das Primerose insoluble à l'eau, das, wie schon der Name besagt, unlöslich in Wasser und auch schwer löslich in

Alkohol ist, sich aber verhältnissmässig leicht in einem Gemisch von gleichen Theilen Alkohol und Wasser löst.

$$
\begin{array}{l}
C_6H_4 \langle \begin{array}{l} CO \searrow \\ \qquad\; O \\ C \swarrow\!\!-\, C_6HBr_2-OC_2H_5 \end{array} \\
\qquad\qquad\quad | \qquad\qquad \rangle O \\
\qquad\qquad\quad \lfloor\!-\!-\, C_6HBr_2-OK
\end{array}
$$

Kaliumsalz des Primerose insoluble

Di- und Tetranitroderivate des Fluoresceïns werden je nach Concentration der angewandten Salpetersäure durch Nitriren desselben erhalten; sie sind orange färbende Körper, deren Preis aber ein zu hoher ist, als dass sie jetzt noch in der Farbentechnik angewandt werden könnten.

Das Dibrom-dinitro-Fluoresceïn färbt auf Wolle ein gesättigtes Ponceau; das Natriumsalz desselben kommt unter den Bezeichnungen „Eosinscharlach“, „Safrosin“ oder „Lutetienne“ in den Handel.

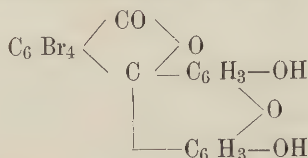
Bei ihrer Entdeckung (im Jahre 1876) schienen die angeführten Farbstoffe eine gewisse Zukunft zu haben, indessen sind sie heute fast vollständig sowohl was Schönheit, als auch was Echtheit anbelangt, von den Azofarbstoffen verdrängt worden.

Ersetzt man das Phtalsäure-Anhydrid durch Dichlor- oder Tetrachlorphtalsäure-Anhydrid, so erhält man im Phtalsäurekern substituirte Fluoresceïne; dieselben sind gelbe Farbstoffe, die mit den durch directe Chlorirung des Fluoresceïns erhaltenen Oranges isomer sind.

Das aus Dichlorphtalsäure-Anhydrid und Resorcin entstehende Dichlor-Fluoresceïn hat die Zusammensetzung

$$
\begin{array}{l}
C_6H_2Cl_2 \langle \begin{array}{l} CO \searrow \\ \qquad\; O \\ C \swarrow\!\!-\, C_6H_3-OH \end{array} \\
\qquad\qquad\qquad | \qquad\qquad \rangle O \\
\qquad\qquad\qquad -\!-\, C_6H_3-OH;
\end{array}
$$

das aus Tetrabromphtalsäure-Anhydrid und Resorcin sich bildende Tetrabrom-Fluoresceïn besitzt die Formel:

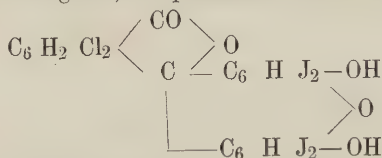


Interessant ist ein Vergleich der aus den halogen-substituirten Phtalsäuren erhaltenen Phtaleïne mit den durch Behandlungen des Fluoresceïns mit den Halogenen entstehenden.

Während zum Beispiel das Eosin in seinen Eigenschaften ganz und gar von seiner Muttersubstanz, dem Fluoresceïn, abweicht, gleicht das zuletzt erwähnte Tetrabrom-Fluoresceïn (aus Tetrabrom-Phtalsäure) dem Fluoresceïn selbst sehr bedeutend.

Die im Phtalsäure-Rest substituirten Fluoresceïne können nun wieder auf dieselbe Weise, wie das gewöhnliche Fluoresceïn in analoge Substitutionsproducte übergeführt werden. Behandelt man beispielsweise das erwähnte Dichlorderivat mit Brom, so entsteht ein Dichlor-tetrabrom-Fluoresceïn, dessen Kaliumsalz das Phloxin des Handels ist.

Führt man statt des Broms vier Atome Jod ein, so entsteht ein Dichlor-tetrajod-fluoresceïn, dessen Kaliumsalz das Rose bengale, ein prachtvoll blaurother Farbstoff ist.



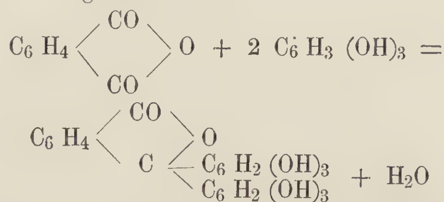
Die gechlorten Phtalsäuren sind zuerst von E. Nölting zur Herstellung von Eosinen angewandt, und in die Farbentechnik eingeführt worden.

Die Fluoresceïnderivate werden leicht erkannt, sowohl als Farbstoff, als auf der Faser. Man braucht dieselben blos in Wasser zu lösen, beziehungsweise die gefärbte Probe mit Wasser auszuziehen, und die Lösung mit Natriumamalgam zu

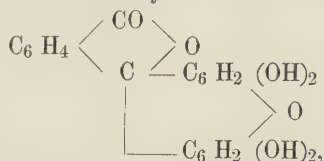
behandeln, so wird das substituirte Brom, Jod oder Chlor entfernt, und es entsteht Fluoresceïn, das jedoch durch das überschüssige Natriumamalgam zum farblosen Fluorescin reducirt wird. Versetzt man die filtrirte Lösung mit einigen Tropfen Kaliumpermanganatlösung, so entsteht daraus wieder Fluoresceïn, das an der intensiven Fluorescenz seiner alkalischen Lösung leicht erkannt wird.

Jod- und Bromderivate werden von einander unschwer durch Erhitzen im trockenen Zustande mit concentrirter Schwefelsäure unterschieden. In dem einen Fall entwickeln sich hierbei violett gefärbte Joddämpfe, die sich an den kälteren Stellen des Gefässes zu metallisch glänzenden Krystallen condensiren, während andererseits rothbraun gefärbte, zu braunen Oeltröpfchen erkaltende Bromdämpfe entweichen.

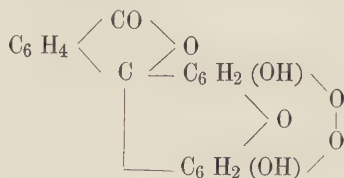
Das Phtalsäure-Anhydrid condensirt sich, mit Pyrogallol erhitzt, in der folgenden Weise:



Dieses Pyrogallol-Phtaleïn bildet sogleich unter Austritt von Wasser, ein inneres Anhydrid von der Formel:



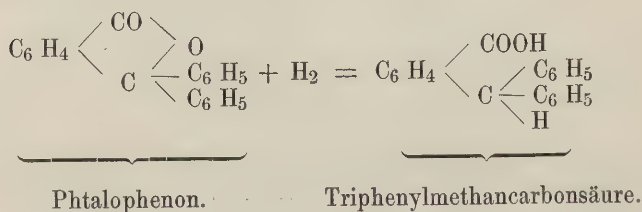
welches sich unter Verlust von zwei Wasserstoffatomen gleich weiter oxydirt zu Galleïn



In der Technik ist nur ganz zum Anfange, Pyrogallol mit Phtalsäure-Anhydrid condensirt worden, heute verwendet man zur Darstellung des Galleïns an Stelle des Pyrogallols allgemein die wohlfeilere Gallussäure, indem dieselbe durch Erhitzen in Kohlensäure, Pyrogallol zerfällt, welches sich mit dem in der Schmelze vorhandenen Phtalsäure-Anhydrid gleich zu Galleïn vereinigt.

Das Galleïn bildet braune Krystalle, die unlöslich in Alkohol, in Eisessig mit rothbrauner Farbe löslich sind. Die Lösung des Galleïns in Natronlauge ist blauviolett, die ammoniakalische Lösung violett gefärbt. Das Galleïn färbt weder Seide noch Wolle ohne Beizen; mit Eisenbeize entsteht ein Schwarz oder Grau, mit Thonerde ein Violett. Die Färbungen sind seifen- aber nur mittelmässig lichtecht. Auch die Chlor- und Bromderivate des Galleïns haben wenig Wichtigkeit, so dass das Galleïn ohne Verwendung wäre, wenn es nicht das Ausgangsproduct für die Darstellung des Cöruleïns bilden würde.

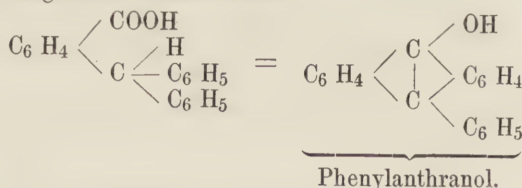
Das Cöruleïn, welches ein Derivat des Phenylanthracens ist, entsteht, wenn man das Galleïn mit der zwanzigfachen Menge Schwefelsäure auf 200° erhitzt. Der hierbei stattfindende Process soll zunächst an der, aus dem Phtalophenon durch Wasserstoffaufnahme entstehenden Triphenylmethancarbonsäure näher erläutert werden.



Phtalophenon. Triphenylmethancarbonsäure.

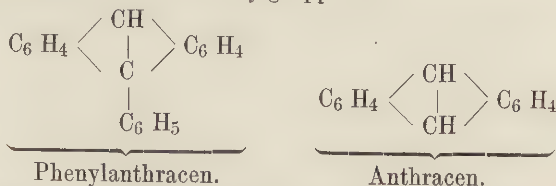
Behandelt man die Triphenylmethancarbonsäure mit einem Wasser entziehenden Mittel, so entsteht das Phenylanthranol, das ebenfalls ein Derivat des Phenylanthracens

ist, in welches es denn auch durch Destillation mit Zinkstaub übergeführt werden kann.



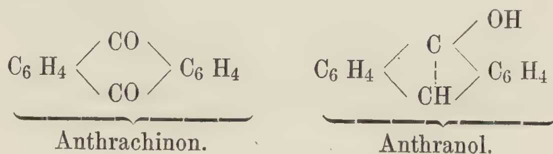
Phenylanthranol.

Das Phenylanthracen selbst leitet sich, wie schon der Name sagt, vom Anthracen durch Substitution eines Wasserstoffatoms durch die Phenylgruppe ab.



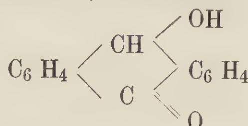
Phenylanthracen. Anthracen.

Das Anthranol kann auch aus dem Anthrachinon erhalten werden, indem man dasselbe in geeigneter Weise der Reduction unterwirft.

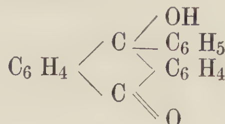


Anthrachinon. Anthranol.

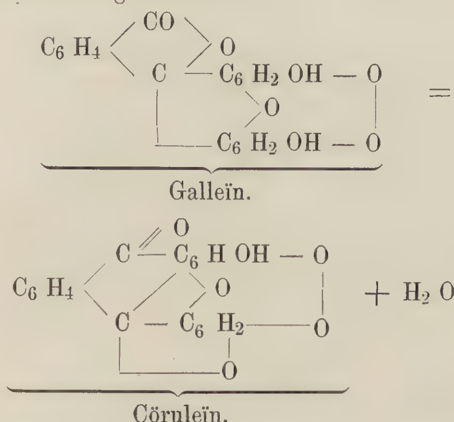
Oxydirt man das Anthranol, so entsteht das Oxyanthranol.



Behandelt man in gleicher Weise das Phenylanthranol, so entsteht das Phenyloxyanthranol.

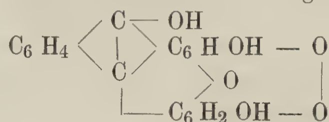


Ein Derivat dieses letzteren Körpers ist nun das Cöruleïn. Seine Bildung aus dem Galleïn geht vielleicht nach der folgenden Gleichung vor sich:



Das Cöruleïn, so wie es beim Eingiessen der Schmelze in Wasser erhalten wird, stellt ein blauschwarzes Pulver dar. Es löst sich nicht in Wasser, Alkohol und Aether, nur wenig mit grüner Farbe in Eisessig. Aus heisser concentrirter Schwefelsäure kann es umkrystallisirt werden. Das Cöruleïn erzeugt mit Thonerde- und Chrombeizen dunkelgrüne Färbungen; dieselben zeichnen sich sowohl durch grosse Seifenechtheit, wie durch bedeutende Lichtechtheit aus.

Behandelt man das Cöruleïn mit Reductionsmitteln, so entsteht unter Aufnahme von zwei Atomen Wasserstoff das farblose Cörulin, dessen Constitution die folgende sein dürfte:

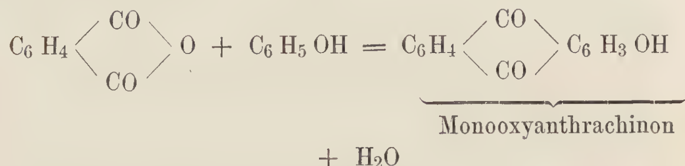


Lässt man Cöruleïn einige Zeit mit Natriumbisulfitlösung stehen, so entsteht eine in Wasser lösliche Natriumbisulfitverbindung, welche beim Dämpfen in Cöruleïn, schweflige Säure und normales Natriumsulfit zerfällt. Mit Hilfe dieser Bisulfitverbindung, welche als Cöruleïn S in den Handel

kommt, kann das Cörulein bequem auf gebeizten Stoff befestigt werden.

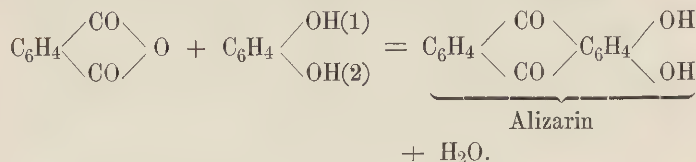
Der Fall, dass, wie dies beim Cörulein stattfindet, aus Phtalsäureanhydrid und einem Phenol ein Anthracenderivat gebildet wird, steht keineswegs vereinzelt da.

So wird beispielsweise *Monooxyanthrachinon* erhalten, wenn man *ein* Molecül Phenol und *ein* Molecül Phtalsäure-Anhydrid mit einem grossen Ueberschuss von Schwefelsäure auf 200^0 erhitzt:

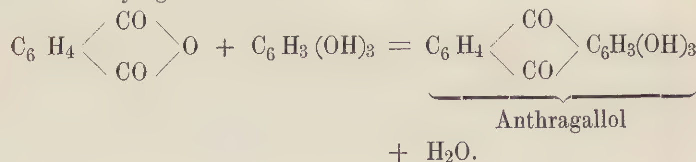


Giesst man die Schmelze in Wasser ein, so fällt eine schwarz gefärbte Masse aus, die sich theilweise mit gelbrother Farbe in Aetznatron löst; dieselbe besteht aus dem gewöhnlichen *Monooxyanthrachinon* und dem isomeren *Erythroxyanthrachinon*, die beide beim Schmelzen mit Aetznatron Alizarin liefern.

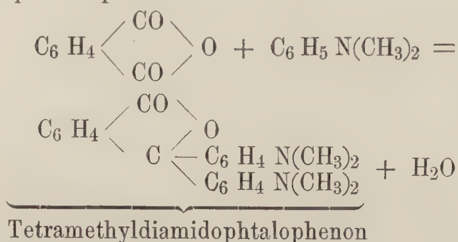
Das Alizarin selbst kann übrigens auch direct aus dem Phtalsäure-Anhydrid erhalten werden, wenn man ein Molecül desselben mit einem Molecül Brenzcatechin condensirt.



Ein *Trioxyanthrachinon*, das *Anthragallol*, wird endlich aus einem Molecül Phtalsäure-Anhydrid und einem Molecül Pyrogallol erhalten.



Das Phtalsäure-Anhydrid condensirt sich auch mit tertiären Aminen zu amidirten Phtaleïnen. So entsteht aus Dimethylanilin und Phtalsäure-Anhydrid ein Tetramethyldiamidophtalophenon.



Bisher sind jedoch derartige amidirte Phtaleïne in der Industrie nicht angewandt worden.

VIII. Capitel.

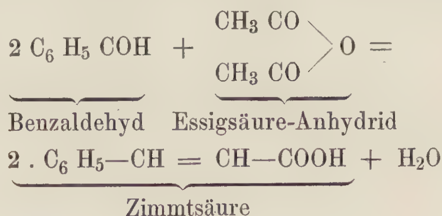
Der künstliche Indigo. — Synthese aus Zimmtsäure. — Synthese aus Orthonitrophenylcinnamylaldehyd.

Nach einer grossen Reihe von Untersuchungen über die Natur des Indigos und nach einer grossen Anzahl von Synthesen, die ganz neue Gebiete der organischen Chemie erschlossen haben, ist am 1. Mai 1880 Adolf Baeyer in München die künstliche Darstellung des Indigos geglückt.

Dieser ersten Darstellungsweise des Indigos, die Dank der Geschicklichkeit Caro's in die Praxis eingeführt wurde, sind eine Reihe ähnlicher Synthesen gefolgt; keine derselben ist jedoch so einfach, dass an eine Concurrenz des künstlichen Indigos mit dem natürlichen vorläufig zu denken wäre.

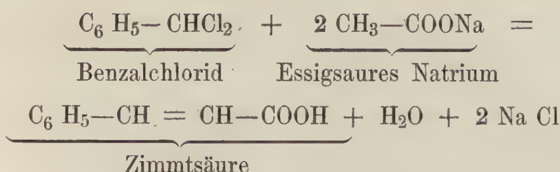
Von diesen Indigosynthesen sollen hier nur zwei, die erste und zugleich practisch wichtigste und die theoretisch interessanteste näher behandelt werden.

Synthese des Indigos aus Zimmtsäure. Das Ausgangmaterial zu dieser Synthese, die Zimmtsäure, findet sich in der Natur, im flüssigen Storax, im Tolubalsam etc. vor, wird aber weit billiger und einfacher auf synthetischem Wege durch Erhitzen von Benzaldehyd mit Essigsäure-Anhydrid oder von Benzalchlorid mit essigsaurem Natrium erhalten:



$$\underbrace{2\,C_6\,H_5\,COH}_{\text{Benzaldehyd}} + \underbrace{\begin{matrix} CH_3\,CO \\ CH_3\,CO \end{matrix} > O}_{\text{Essigsäure-Anhydrid}} =$$

$$\underbrace{2\,.\,C_6\,H_5{-}CH = CH{-}COOH}_{\text{Zimmtsäure}} + H_2O$$

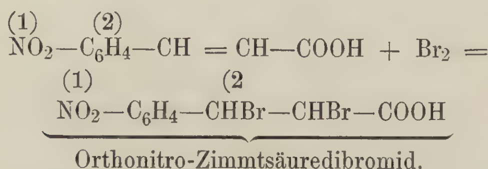


$$\underbrace{C_6H_5-CHCl_2}_{\text{Benzalchlorid}} + \underbrace{2\,CH_3-COONa}_{\text{Essigsaures Natrium}} =$$

$$\underbrace{C_6H_5-CH = CH-COOH}_{\text{Zimmtsäure}} + H_2O + 2\,Na\,Cl$$

Behandelt man die Zimmtsäure mit rauchender Salpetersäure, so erhält man zwei isomere Mononitrozimmtsäuren, von denen nur die eine, die Orthoverbindung, im weiteren Verlaufe Indigo liefert, die andere, die Paraverbindung, dagegen hierzu ungeeignet ist.

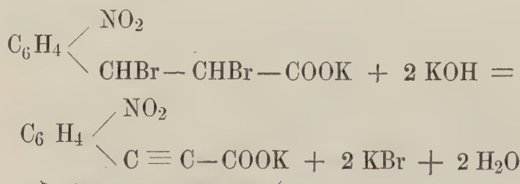
Nachdem man die Orthonitrozimmtsäure von der Paraverbindung durch die verschiedene Löslichkeit getrennt hat, behandelt man die erstere mit Brom; es wird hierbei die doppelte Bindung des Akrylsäure-Restes CH = CH gelöst und zwei Atome Brom addirt:



$$\overset{(1)}{NO_2}-\overset{(2)}{C_6H_4}-CH = CH-COOH + Br_2 =$$

$$\underbrace{\overset{(1)}{NO_2-C_6H_4}-\overset{(2}{CHBr}-CHBr-COOH}_{\text{Orthonitro-Zimmtsäuredibromid.}}$$

Kocht man das Orthonitro-Zimmtsäuredibromid mit alkoholischem Kali, so werden zwei Molecüle Bromwasserstoff abgespalten und es bildet sich die Orthonitrophenylpropiolsäure oder, wie sie gewöhnlich kurz genannt wird, „Propiolsäure“

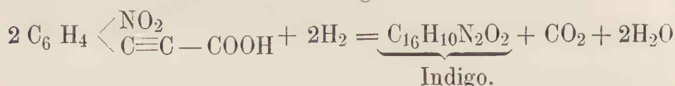


$$C_6H_4 \begin{cases} NO_2 \\ CHBr-CHBr-COOK \end{cases} + 2\,KOH =$$

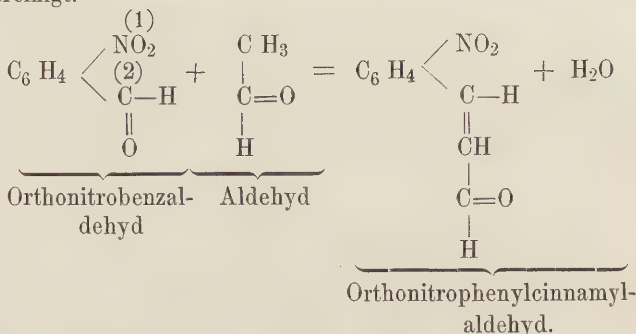
$$\underbrace{C_6H_4 \begin{cases} NO_2 \\ C \equiv C-COOK \end{cases}}_{\text{Kaliumsalz der Propiolsäure}} + 2\,KBr + 2\,H_2O$$

Lässt man nun endlich auf die Propiolsäure schwache Reductionsmittel wie Traubenzucker und Kalilauge oder

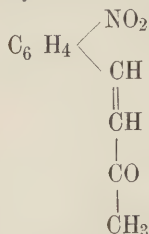
Xanthogensäure einwirken, so entsteht Indigotin, der wesentliche Bestandtheil des Indigos.



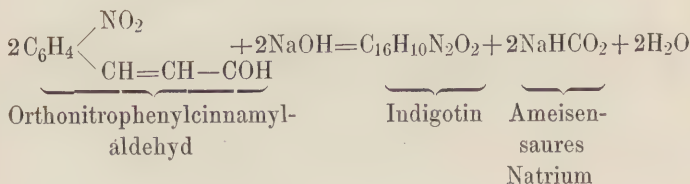
Synthese des Indigos aus Orthonitrophenylcinnamylaldehyd. Behandelt man Benzaldehyd mit Salpetersäure, so erhält man neben Paranitrobenzaldehyd, Orthonitrobenzaldehyd, der sich bei Gegenwart von etwas Alkali mit Aceton oder Aldehyd zu Orthonitrophenylcinnamylaldehyd vereinigt.



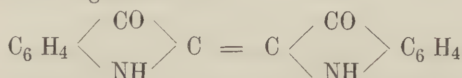
Wendet man statt Aldehyd Aceton an, so entsteht der Methyläther des Orthonitrophenylcinnamylaldehyds:



Behandelt man den Aldehyd mit Aetznatron, so spaltet sich Ameisensäure (aus dem Methyläther, Ameisensäuremethyläther) ab und es entsteht Indigotin:



Trotzdem die Synthese des Indigos auf so mannigfache Weise durchgeführt wurde, ist die Constitution desselben mit Sicherheit noch nicht erkannt; nach der Annahme von Baeyer dürfte sie die folgende sein:



Von den beiden aufgeführten Synthesen ist, wie erwähnt, die erstere in die Praxis eingeführt worden, und wurden besonders auf die Anwendung der Propiolsäure im Blaudruck grosse Hoffnungen gesetzt; dieselbe wurde als solche in den Handel gebracht, und gleichzeitig mit einem Reductionsmittel und einem Verdickungsmittel aufgedruckt. Beim Hängen entsteht auf der Faser Indigo.

Als Reductionsmittel ist practisch allein das xanthogensaure Natrium $C_2H_5O - CSSNa$ (das beim Versetzen von Schwefelkohlenstoff mit alkoholischem Natron entsteht) brauchbar. Abgesehen davon, dass die Anwendung der Propriolsäure im Kattundruck peinliche Einhaltung der betreffenden Vorschriften nothwendig macht, haftet dem xanthogensaurem Natrium und dadurch auch den mit künstlichem Indigo bedruckten Geweben, ein unangenehmer und auf keine Weise entfernbarer Geruch an. Diesen Ursachen ist es hauptsächlich zuzuschreiben, dass heute der Druck mit künstlichem Indigo vollständig verlassen ist.

Der Hauptgrund, der nicht an eine Concurrenz des fertigen künstlichen Farbstoffs mit dem natürlichen denken lässt ist der, dass alle Synthesen höchst unbefriedigende Ausbeuten liefern.

Beim Behandeln von Zimmtsäure mit Salpetersäure entstehen nur etwa 40 Procente von dem allein zur Indigosynthese verwendbaren Orthoderivate.

Die grossen Mengen von Paranitrozimmtsäure, die als Nebenproduct entstehen, könnten zwar entweder zu Paranitrobenzaldehyd reducirt und zur Herstellung eines nitrirten Bittermandelölgrüns verwandt werden, oder bei weiterer Reduction zu Paraamidobenzaldehyd, mit Anilin condensirt, zur

Fabrikation von Pararosanilin dienen (siehe p. 108). Aber selbst auf diese Weise würde eine genügende Preisherabminderung des Indigos nicht erzielt werden.

Bei der Nitrirung des Benzaldehyds bildet sich ebenfalls vorwiegend das Metaderivat (das kein Indigotin liefert), während die Ausbeute an Orthoderivate in den besten Fällen 15 Procente beträgt und kann aus diesen Gründen von einer Einführung dieser sonst so einfachen Synthese in die Praxis nicht die Rede sein.

IX. Capitel.

Anthracenfarbstoffe. — Alizarin. — Anthraflavinsäure und Iso-Anthraflavinsäure. — Flavopurpurin. — Anthrapurpurin. — Purpurin. — Chinizarin. — Anthragallol. — Darstellung der Oxyanthrachinone aus Dichloranthracen. — Substitutionsderivate des Alizarins. — Alizarinsulfosäure. — Nitroalizarin. — Alizarinblau.

Eine streng gesonderte Gruppe von allen anderen Farbstoffen bilden die vom Anthracen sich ableitenden in so fern, als sie nur in Form ihrer Metallverbindungen (als Lacke) zur Verwendung gelangen und nicht direct zum Färben angewandt werden.

Von der grossen Anzahl gefärbter Derivate des Anthracens sind nur wenige als Farbstoffe von Interesse; und nur einige mit ganz besonderen färbenden Eigenschaften sind Gegenstand einer Fabrikation geworden, die in den letzten Jahren einen bedeutenden Umfang angenommen hat. Das wichtigste darunter ist das Alizarin; dasselbe hat binnen wenigen Jahren den Krapp vollständig verdrängt; nur für einige specielle Zwecke bereitet man aus der Krapppflanze noch Extracte.

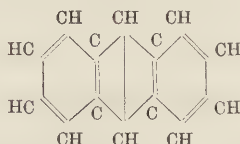
Die Synthese des Alizarins gelang 1869 Gräbe und Liebermann. Nachdem dieselben festgestellt hatten, dass das natürliche (im Krapp enthaltene) Alizarin bei der Zinkstaubdestillation Anthracen liefert, stellten sie das Alizarin zuerst durch Schmelzen von Dibromanthrachinon mit Aetzkali dar.

Kurze Zeit darauf erhielten Gräbe, Liebermann und Caro und gleichzeitig Perkin dasselbe auch durch Schmelzen von Anthrachinonmonosulfosäure mit Alkalien.

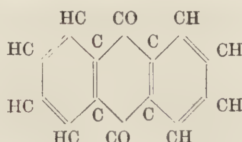
Zur Darstellung des Alizarins giebt es sieben bis acht verschiedene Processe, die, obwohl alle patentirt, keineswegs gleich vortheilhaft sind; so werden denn auch in der Praxis

thatsächlich nur zwei derselben ausgeführt, die hier in ihren wesentlichsten Punkten beschrieben werden sollen.

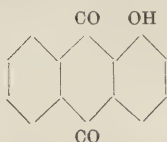
Unterwirft man das Anthracen



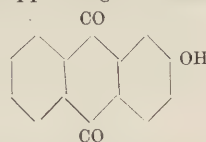
der Oxydation, so wird die Bindung der beiden mittleren Kohlenstoffatome aufgelöst und es entsteht ein Diketon, das Anthrachinon:



Von dem Anthrachinon deriviren nun zwei Monooxy-Anthrachinone, von denen das eine, das Erythroxy-Anthrachinon die Hydroxylgruppe an der α-Stelle hat, während im andern kurzweg Monooxy-Anthrachinon genannten, die β-Stelle durch die Hydroxylgruppe eingenommen ist:

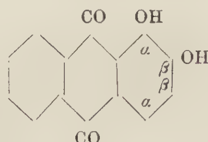


Erythroxy-Anthrachinon.



Monooxy-Anthrachinon.

Aus beiden Körpern entsteht nun durch Einführung einer zweiten Hydroxylgruppe ein und dasselbe Dioxyanthrachinon, das sonach beide OH in einem Benzolkern enthält; das ist das Alizarin:

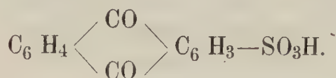


Der Theorie nach sind im Ganzen zehn Dioxyanthrachinone möglich, welche die Hydroxyle theils in einem,

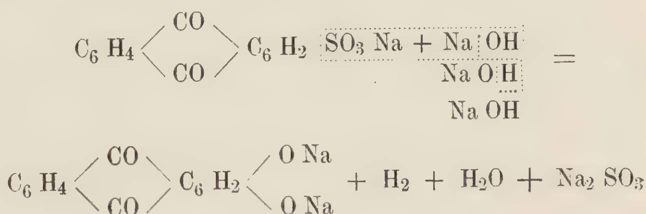
theils auf zwei verschiedenen Benzolkerne vertheilt enthalten. Von diesen Dioxyderivaten sind bis jetzt acht dargestellt worden, aber von allen diesen ist das Alizarin allein ein Farbstoff; alle andern sieben sind gefärbte Körper, die aber mit Beizen keine Farbe erzeugen. Wir können hieraus schliessen, dass die Fähigkeit des Alizarins, ein Farbstoff zu sein, davon abhängt, dass die beiden Hydroxylgruppen in der Orthostellung α-β zu einander stehen; die gleichen Beziehungen zwischen färbender Eigenschaft und Stellung der Hydroxylgruppen bestehen auch, wie Liebermann vor einiger Zeit bewiesen hat, bei allen Tri-, Tetra- und Pentaoxy-Anthrachinonen. Nur diejenigen, in denen zwei OH-gruppen die Orthostellung α-β (wie im Alizarin) einnehmen, sind Farbstoffe.

Das Ausgangsmaterial zur Alizarindarstellung bildet ein Anthracen, das 50—55 Procente des reinen Productes enthält; die übrigen 50 Procente bestehen zumeist aus dem isomeren Phenanthren und aus einer Reihe anderer Kohlenwasserstoffe, wie Fluoren, Pyren u. s. w., die alle zur Farbstoffbildung nicht geeignet sind. Dieses Rohanthracen oxydirt man mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure, wobei wie erwähnt, Anthrachinon entsteht, während die fremden Kohlenwasserstoffe nicht verändert werden. Man fügt zu dem Oxydationsproduct Schwefelsäure (vom spec. Gew. 1 . 84) und erwärmt auf 105—110°; dabei löst sich das Anthrachinon unverändert auf; die Beimengungen werden jedoch in Sulfosäuren verwandelt; giesst man nun nach dem Erkalten in Wasser ein, so fällt nur das Anthrachinon als Krystallpulver aus, während die Sulfosäuren in Lösung bleiben und durch Waschen mit Wasser vollständig entfernt werden können. Die abgeschiedenen Krystalle werden mit überhitztem Wasserdampf destillirt und dadurch ein reines Anthrachinon (96—98 % $C_{14} H_8 O_2$) erhalten.

Behandelt man das Anthrachinon mit Schwefelsäure, die 50 Procent Anhydrid enthält, so entsteht eine Monosulfosäure, die die HSO_3-gruppe an der β-Stelle enthält.



Mischt man das Natriumsalz dieser Säure mit Aetznatron und erhält dies Gemisch 2 bis 3 Tage im Schmelzen, so wird die Sulfogruppe durch OH ersetzt und gleichzeitig tritt eine zweite Hydroxylgruppe in denselben Benzolkern ein, so zwar, dass man nach beendigter Reaction das Natriumsalz des Alizarins (Natriumalizarat) erhält:



$$C_6H_4 \langle {CO \atop CO} \rangle C_6H_2 \langle {ONa \atop ONa} + H_2 + H_2O + Na_2SO_3$$

Wie aus der vorstehenden Gleichung ersichtlich, wird dabei Wasserstoff frei.

Derselbe reducirt nun einen Theil des Alizarins zu Monooxy-Anthrachinon und selbst wohl zu Anthrachinon.

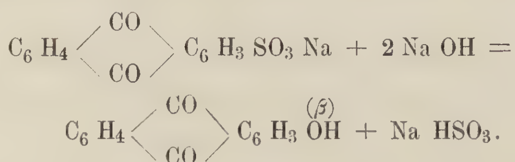
Wenn die Schmelze nicht lange genug durchgeführt ist, findet sich in ihr Monooxy-Anthrachinonsulfosäure, so dass es wahrscheinlich ist, dass zunächst von der Anthrachinonmonosulfosäure eine Hydroxylgruppe aufgenommen, und dann erst die Sulfogruppe durch eine zweite Hydroxylgruppe ersetzt wird.

Um dies zu verhindern, fügt man der geschmolzenen Masse noch ein Oxydationsmittel hinzu; man wandte als solches früher Salpeter an, heute zieht man allgemein das Kaliumchlorat vor.

Das rohe Reactionsproduct löst man in Wasser und neutralisirt die violett gefärbte Lösung mit Salzsäure; es fällt reines Alizarin aus, das im Handel den Namen „Alizarin für Violett" führt.

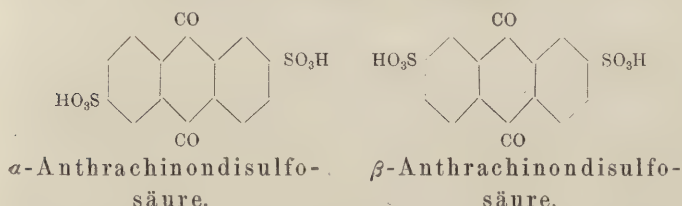
Wenn die Natronschmelze mit Ausschluss der Luft und ohne Anwendung eines Oxydationsmittels ausgeführt wird, so verhindert der entstehende Wasserstoff vollkommen die An-

lagerung einer zweiten Hydroxylgruppe und es entsteht nur das Monooxy-Anthrachinon.



Die Lösung der Schmelze ist dann nicht violett, sondern rothgelb gefärbt.

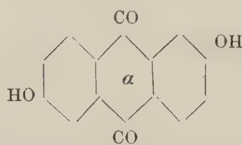
Erhitzt man das Anthrachinon mit einem Ueberschuss von Schwefelsäure (von 50 Procenten Anhydridgehalt), so bilden sich zwei Disulfosäuren, die man als α- und als β-Säure bezeichnet; in ihnen sind die beiden Sulfogruppen auf die beiden äusseren Benzolkerne vertheilt:



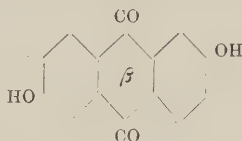
α-Anthrachinondisulfosäure. β-Anthrachinondisulfosäure.

Schmilzt man die Natronsalze dieser beiden Säuren unter Luftabschluss mit Aetznatron, so entstehen zwei, mit dem Alizarin isomere Dioxyanthrachinone:

Die Anthraflavinsäure aus der α-Säure



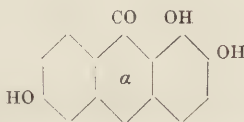
und die Isoanthraflavinsäure aus der β-Säure



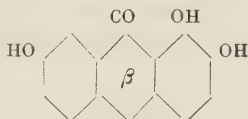
Diese beiden lösen sich mit gelber Farbe in Alkalien, aber sie sind keine Farbstoffe.

Durch Ausführung der Schmelze bei Gegenwart eines Oxydationsmittels wird wie beim Alizarin, auch hier noch eine Hydroxylgruppe eingeführt und es entstehen zwei Trioxyanthrachinone:

Das Flavopurpurin



und das Anthrapurpurin oder „Alizarin für Roth“



Beide enthalten zwei Hydroxylgruppen in der Orthostellung und beide sind daher eben so wie das Alizarin Farbstoffe.

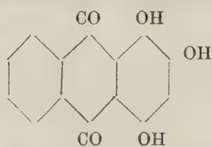
Das Flavopurpurin erzeugt gelbere Nuancen wie das Anthrapurpurin; beide werden im Grossen in vollkommener Reinheit dargestellt. Sie sind es, die in wechselnde Mengen mit reinem Alizarin gemischt, die zahlreichen Alizarinmarken des Handels bilden.

Die Thatsache, dass nur aus der Anthrachinonmonosulfosäure Alizarin entsteht, wurde lange Zeit übersehen; man nahm allgemein an, dass die Disulfosäuren es wären, die bei der Schmelze Alizarin liefern.

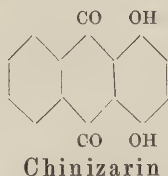
Ein drittes Trioxyanthrachinon, das Purpurin, ist im Krapp enthalten, und auch dies wurde auf synthetischem Wege dargestellt.

Entweder erwärmt man nach de Lalande eine Lösung von trockenem Alizarin in concentrirter Schwefelsäure auf 100° und oxydirt mit Manganhyperoxyd oder Arsensäure,

oder aber man erwärmt nach Caro α-Nitroalizarin mit Schwefelsäure. Die rationelle Formel des Purpurins ist:



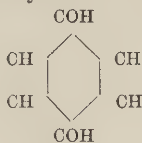
Eine Formel, die nicht nur durch die Bildung des Purpurins aus Alizarin bewiesen ist, sondern auch dadurch bestätigt wird, dass das Chinizarin, ein Isomeres des Alizarins, von dem man bestimmt weiss, dass es beide OH-gruppen in einem Benzolkern besitzt, bei der Oxydation ebenfalls Purpurin liefert.



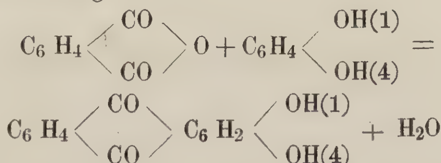
Chinizarin

Wegen seiner grossen Lichtempfindlichkeit — eine Lösung von Purpurin in Alaunwasser bleicht binnen wenigen Stunden im Sonnenlichte vollständig aus — wird das Purpurin nicht im Grossen dargestellt.

Das Chinizarin entsteht bei der Condensation des Phtalsäureanhydrides mit Hydrochinon oder Paradioxybenzol,



nach der Gleichung:

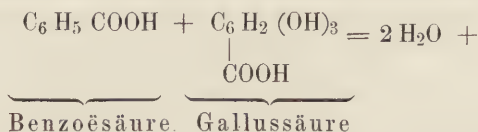


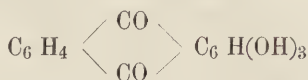
$$C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}\right\rangle O + C_6H_4\left\langle\begin{matrix}OH(1)\\OH(4)\end{matrix}\right. =$$

$$C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}\right\rangle C_6H_2\left\langle\begin{matrix}OH(1)\\OH(4)\end{matrix}\right. + H_2O$$

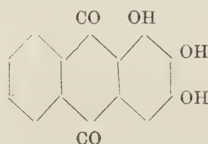
Das Anthragallol, ein Isomeres des Purpurins, ist bis jetzt, vom Anthracen ausgehend noch nicht erhalten worden,

sondern wird entweder durch Condensation von Phtalsäureanhydrid mit Pyrogallol, (siehe p. 138) oder durch Einwirkung von Gallussäure auf Benzoësäure in Gegenwart eines Wasser entziehenden Mittels dargestellt.

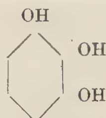




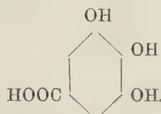
Das Anthragallol liefert bei der Oxydation Phtalsäure, es muss demnach alle drei Hydroxyle in ein und demselben Kerne enthalten, da es nun aber auch verschieden ist vom Purpurin, so kann es nur die Constitution besitzen:



Daraus folgt nun aber andererseits, dass dem Pyrogallol die Formel



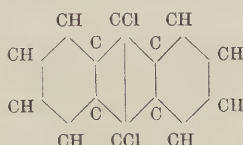
zukommt und die Gallussäure nur sein kann



Durch Zinkstaub wird das Anthragallol zu Alizarin reducirt. Das Anthragallol kommt neuerdings unter der Bezeichnung „Anthracenbraun“ in den Handel. Es würde als Farbstoff noch grösseres Interesse haben, wenn es billiger darzustellen wäre und die mit ihm erzeugten Färbungen das Dämpfen vertragen würden.

Die zweite in der Praxis ausgeführte Darstellungsweise des Alizarins, beziehungsweise des Anthra- und Flavopurpurins, ist die von Perkin allein entdeckte.

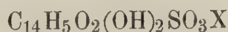
Derselbe geht von einem Anthracen aus, das durch Umkrystallisiren aus den schweren Steinkohlentheerölen gereinigt worden ist; das so gewonnene (80—90procentige) Rohproduct wird in Nitrobenzol gelöst und mit einem Strom von Chlor behandelt, wobei sich Dichloranthracen bildet.



Das Dichloranthracen liefert nun beim Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure zunächst Anthrachinon, das aber gleich weiter in α- und β-Disulfosäure verwandelt wird, die dann bei der Natronschmelze bei Gegenwart von Oxydationsmitteln Anthra- resp. Flavopurpurin ergeben.

Das Alizarin liefert nur eine sehr geringe Zahl von als Farbstoffe verwendbaren Derivaten.

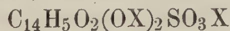
Dadurch, dass man neuerdings begonnen hat, Alizarin auch auf Wolle zu färben, ist eine Monosulfosäure des Alizarins, die wegen der geringen Echtheit der mit ihr auf Baumwolle erzeugten Färbungen ganz verlassen worden war, wieder zu einiger Bedeutung gelangt und wird das einbasische Natriumsalz derselben wieder unter der Bezeichnung Alizarin S in den Handel gebracht. Die Alizarinsulfosäure wird durch Erhitzen von Alizarin mit drei Theilen Schwefelsäure (von 20 Procent Anhydridgehalt) auf 100⁰—150⁰ erhalten. Sie bildet drei Reihen von Salzen, von denen die der Formel


$$C_{14}H_5O_2(OH)_2SO_3X$$

orange, die von der Formel


$$C_{14}H_5O_2(OH)(OX)SO_3X$$

rothviolett und endlich, die der Formel

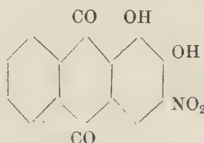

$$C_{14}H_5O_2(OX)_2SO_3X$$

entsprechenden, intensiv violett gefärbt sind.

Die Halogenderivate des Alizarins bieten, was ihre Farbe anbetrifft, keine Vortheile vor dem Alizarin selbst und unterscheiden sich nur wenig von der Muttersubstanz; sie werden daher nicht angewandt.

Das wichtigste aller Alizarinderivate ist das Nitroalizarin oder Alizarinorange. Strobel von der Firma Schäffer, Lalance & Cie. in Mülhausen beobachtete, dass mit Alizarin rothgefärbte Gewebe, den Dämpfen von salpetriger Säure ausgesetzt, orange wurden. Rosenstiehl untersuchte die Reaction. Er behandelte zunächst die verschiedenen Bestandtheile des Krapps und dann das künstliche Alizarin mit salpetriger Säure und fand, dass das reine Alizarin dabei in einen schön orangenen Farbstoff übergeführt wird. Zur Darstellung desselben wurde zuerst Alizarinpaste in dünner Schicht ausgebreitet, später in Eisessig aufgeschlämmt, der Einwirkung salpetriger Säure ausgesetzt. Jetzt wird im Grossen Alizarin in Nitrobenzol oder einer ähnlichen indifferenten Flüssigkeit suspendirt und ein Strom salpetriger Säure eingeleitet.

Das Nitroalizarin besitzt nachstehende Constitution



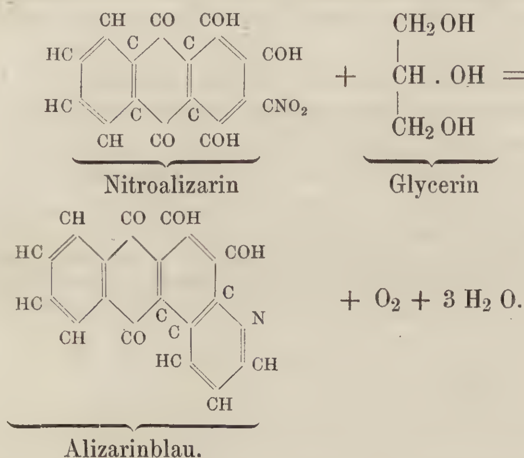
es liefert mit denselben Beizen, wie für das Alizarin angewandt werden, vollkommen echte Lacke.

Trotzdem würde dasselbe von keiner sehr grossen Bedeutung sein, wenn es nicht das Ausgangsproduct zur Darstellung des Alizarinblaus wäre, das daraus zuerst von Prud'homme durch Behandlung mit Glycerin und Schwefelsäure dargestellt wurde.

Gräbe hat den Mechanismus der hierbei stattfindenden Reaction und die Constitution des Alizarinblaus festgestellt, Brunck die Fabrikation in die Industrie eingeführt.

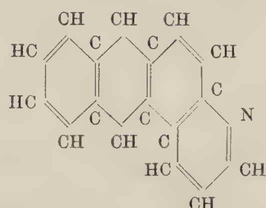
Bei der Synthese des Alizarinblaus bildet das Glycerin

die Glieder einer später geschlossenen Kette, während die Schwefelsäure nur als Wasser entziehendes Mittel wirkt.



Der freiwerdende Sauerstoff wirkt auf einen Theil des Alizarins oxydirend ein und erzeugt daraus einen eigenthümlichen, braunen, noch nicht näher studirten Körper.

Unterwirft man das Alizarinblau, mit Zinkstaub gemischt, der trockenen Destillation, so erhält man einen stickstoffhaltigen Körper, das Anthrachinolin.



Das Alizarinblau ist zu gleicher Zeit Base und Säure, während es einerseits ein krystallisirtes Chlorhydrat und Sulfat bildet, vereinigt es sich andererseits auch mit Basen zu Salzen.

In der Färberei sind allerdings nur die letzteren von Bedeutung; die Verbindungen mit Säuren sind so lose, dass sie schon durch Waschen mit Wasser zersetzt werden.

Das Alizarinblau kommt als 20 procentige Paste in den Handel; es giebt mit Kalk, Baryt und Eisenoxyd grünblaue, mit Nickeloxyd blaue und mit Thonerde und Chromoxyd blauviolette Lacke.

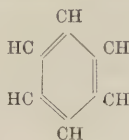
In derselben Weise wie das Cöruleïn und das Azarin, kann man auch das Alizarinblau in ein wasserlösliches Product verwandeln. Zu diesem Zwecke wird die Paste des Handels mit einer concentrirten Natriumbisulfitlösung einige Zeit stehen gelassen, die braune Lösung filtrirt und aus ihr die Natriumbisulfitverbindung $\underbrace{C_{15} H_{11} NO_2 + 2 Na H SO_3}$ ausgesalzen. Dieselbe kommt unter dem Namen Alizarinblau S in den Handel.

X. Capitel.

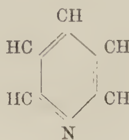
Pyridin- und Chinolinderivate. — Pyridin. — Skraup'sche Chinolinsynthese. — Chinaldinsynthese von Döbner und von Miller. — Phenanthrolin. — Cyanin und dessen Anwendung in der Photographie. — Chinophtalon und Chinolingelb. — Isochinolin. — Chinolinroth. — Künstliche Alkaloïde, Synthese des Coniïns. — Kairin und Thallin. — Antipyrin. — Phosphin. — Flavanilin. — Acetanilid als Antipyreticum. — Thiophen, Tetrol und Pyrrol. — „Jodol". — Saccharin.

Das Alizarinblau gehört eigentlich schon einer anderen Körperklasse an, die man als Pyridin- und Chinolinderivate bezeichnet, von denen sich die ersteren vom Pyridin in ähnlicher Weise, wie die Benzolderivate vom Benzol ableiten, während die Chinolinderivate eine den Naphtalinderivaten ähnliche Constitution besitzen.

Das Pyridin kann, wie zuerst Körner annahm, als ein Benzol angesehen werden, in welchem eine CH-gruppe durch ein Atom Stickstoff ersetzt ist.



Benzol.



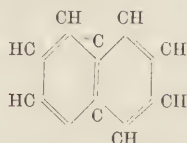
Pyridin.

In ganz derselben Weise, wie sich nun vom Benzol das Toluol, die Xylole, die Cumole etc. ableiten, entstehen auch aus dem Pyridin entsprechende Körper.

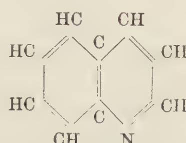
Dem Toluol $C_6 H_5 CH_3$ entsprechen zwei Methylpyridine, den Xylolen entsprechen die Dimethylpyridine u. s. f.

Treten ein Benzolring und ein Pyridinring zu einem Molecül zusammen, so entsteht das dem Naphtalin entsprechende Chinolin, während aus einem pyridinähnlichen Ringe und zwei Benzolringen das Akridin gebildet wird,

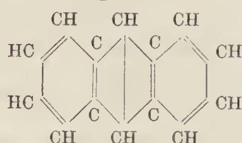
das seiner Constitution nach, die von **Riedel** und **Bernthsen** festgestellt wurde, die grösste Aehnlichkeit mit dem Anthracen besitzt.



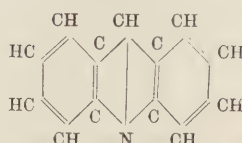
Naphtalin.



Chinolin.



Anthracen.



Akridin.

Ueberall dort, wo stickstoffhaltige, organische Substanzen der trockenen Destillation unterworfen werden entstehen auch Pyridinbasen. Pyridin und Chinolin nebst ihren Homologen finden sich daher auch in geringer Menge im Steinkohlentheer, das erstere in den bei 120^0 übergehenden Antheilen, das letztere in den bei $200—250^0$ siedenden Oelen.

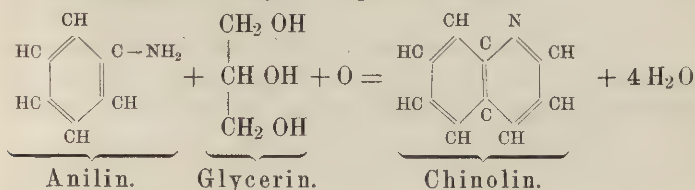
Das Pyridin und dessen Derivate sind bisher ohne jede Verwendung in der Industrie, ebenso ist das Chinolin ohne Anwendung, dessen Derivate dagegen haben in letzter Zeit grössere Bedeutung, sowohl in der Farbentechnik, als auch zur Herstellung einer Reihe von Antipyretica erlangt.

Das Chinolin, wie es aus dem Steinkohlentheer gewonnen wird, ist stets von einer grossen Anzahl homologer Körper begleitet, deren Entfernung erst durch vielfaches Fractioniren gelingt. Wir besitzen aber eine Anzahl Methoden, um sowohl Chinolin selbst, als auch Chinolinderivate künstlich darzustellen, diese Methoden werden denn auch meist im Grossen angewandt und von der Abscheidung des Chinolins etc. aus dem Theer fast allgemein Abstand genommen.

Eine Synthese von Chinolinderivaten war schon durch die Darstellung des Alizarinblaus aus Nitroalizarin, Glycerin

und Schwefelsäure geschaffen; Skraup war es, der den dabei befolgten Process auf das Nitrobenzol anwandte und auf diese Weise Chinolin erhielt. Die dabei erhaltenen Ausbeuten waren jedoch sehr geringe; als Skraup aber ein Gemisch von Nitrobenzol, Anilin, Glycerin und Schwefelsäure auf einander einwirken liess, waren die Ausbeuten so viel höher, dass es keinem Zweifel unterlag, dass eigentlich nur das Anilin zur Wirkung kommt und das Nitrobenzol wahrscheinlich nur als Oxydationsmittel wirkt.

Die Reaction erfolgt in folgender Weise:



Anilin. Glycerin. Chinolin.

Auf zwei Molecüle Anilin wendet man gewöhnlich ein Molecül Nitrobenzol an.

Dass das Nitrobenzol nur als Oxydationsmittel wirkt, ergiebt sich daraus, dass es gleichgültig ist, ob man bei Verwendung eines anderen Amins, z. B. Toluidin, auch den entsprechenden Nitrokörper, also hier z. B. Nitrotoluol, oder in allen Fällen Nitrobenzol anwendet; die Ausbeute wird hierdurch nicht beeinflusst.

Der eigentliche Verlauf der Chinolinsynthese ist ein sehr complicirter und nicht vollkommen aufgeklärt; wahrscheinlich entsteht aus dem Glycerin durch Einwirkung der Schwefelsäure Acroleïn, da sich dieser Aldehyd, wie Königs gefunden hat, sehr leicht mit Anilin zu Chinolin vereinigt.

Das Chinolin ist eine farblose, an Licht und Luft sich rasch bräunende Flüssigkeit von charakteristischem Geruch, die bei 238^0 siedet.

Es ist eine tertiäre Base und verbindet sich als solche mit Säuren zu Salzen, unter denen besonders das Chromat wegen seiner Schwerlöslichkeit charakteristisch ist. Mit Alkyljodiden und -bromiden bildet das Chinolin Ammonium-

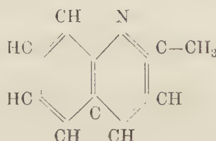
basen; so entsteht z. B. mit einem Molecül Jodmethyl, das Chinolinjodmethylat



$$C_9 H_7 N . CH_3 J.$$

Da das Chinolin aus dem Chinin dargestellt werden kann und da es ferner einige Aehnlichkeit in seinem chemischen Verhalten mit dem Chinin zeigt, so wurde es anfangs gewöhnlich in Form seines Tartrats als Fiebermittel angewandt. Heute hat diese Verwendung jedoch fast vollständig aufgehört, seitdem es gelungen ist, Chinolinderivate darzustellen, die dem Chinin chemisch und therapeutisch weit näher stehen.

Ein steter Begleiter des Chinolins im Steinkohlentheer ist neben anderen Homologen ein Methylderivat, welches die Methylgruppe in der Orthostellung zum Stickstoff enthält. das Chinaldin

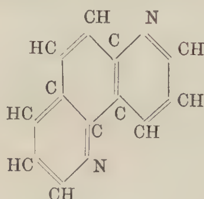


Auch das Chinaldin wird synthetisch gewonnen.

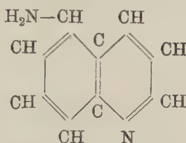
Im Jahre 1881 haben es Döbner und von Miller zuerst durch Erhitzen von Paraldehyd, Anilin, Nitrobenzol und Schwefelsäure erhalten. Im Grossen stellt man es nach G. Schultz durch Schmelzen einer Base mit Chlorzink dar, die sich bei längerem Stehen einer wässerigen Lösungen von Aldehyd und salzsaurem Anilin bildet. Die Entstehungsweise und Constitution dieser Base, welcher die Formel $C_{18} H_{20} N_2$ zukommt, ist noch nicht aufgeklärt.

Die Skraup'sche Chinolinsynthese sowohl, wie die Döbner-Miller'sche Chinaldinsynthese sind der grössten Ausbreitung fähig. Alle aromatische Monamine liefern mittelst dieser beiden Synthesen Chinolinderivate, während Diamine Körper liefern, welche neben einem Benzolkern zwei Pyridinkerne enthalten; so entsteht beispielsweise aus dem Meta-

phenylendiamin eine dem Phenanthren analog zusammengesetzte Base, das Phenanthrolin.



Auch auf die Amidoderivate des Chinolins selbst kann die Chinolinsynthese angewandt werden, so entsteht beispielsweise aus dem β-Amidochinolin

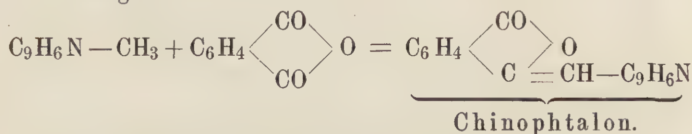


durch Erhitzen mit Glycerin und Schwefelsäure ebenfalls Phenanthrolin.

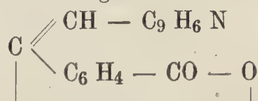
Behandelt man ein Gemisch äquivalenter Mengen Chinolin und Lepidin (γ-Methylchinolin) mit Amyljodid, so erhält man einen schön blauen, aber am Licht äusserst rasch vergänglichen Farbstoff von der Zusammensetzung $C_{29}\,H_{35}\,N_2\,J$, das Cyanin. Dieser Farbstoff, dessen Constitution noch nicht erkannt ist, wurde zuerst von Williams gleichzeitig oder doch nur wenige Tage nach der Entdeckung des Mauveïns durch Perkin, erhalten. Bis vor Kurzem ohne jede Bedeutung, hat er heute dadurch einige Wichtigkeit erlangt, dass er und neben ihm ein rother Farbstoff aus Chinaldin und Isochinolin, das Chinolinroth die Eigenschaft besitzen, die photographischen Emulsionsplatten orthochromatisch zu machen, dass heisst, dieselben derartig zu verändern, dass die Bilder farbiger Gegenstände auch in jenem Tone erscheinen, den die betreffende Farbe in Wirklichkeit für unser Auge besitzt.*)

*) Während beispielsweise das gewöhnliche photographische Bild eines gelben Stoffes fast schwarz ist, liefert eine orthochromatische Platte einen, nahe an Weiss grenzenden Ton, wie dies dem thatsächlich für unser Auge stets hell erscheinenden Gelb entspricht.

Seit einiger Zeit erzeugt man aus dem Chinaldin durch Schmelzen mit Phtalsäureanhydrid einen gelben Farbstoff, der weder ausgesprochen basische, noch saure Eigenschaften besitzt: das Chinophtalon. Die Zusammensetzung des Chinophtalons ist mit Sicherheit zwar nicht festgestellt, es ist aber wahrscheinlich, dass es analog den Phtaleïnen zusammengesetzt ist:

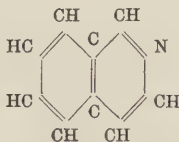


oder als Phenylmethanderivat geschrieben:



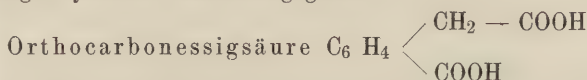
Behandelt man das Chinophtalon mit rauchender Schwefelsäure, so entsteht eine Monosulfosäure (?) desselben, deren in Wasser leicht lösliches Natriumsalz unter dem Namen Chinolingelb in den Handel kommt, und das auf Seide und Wolle sehr schöne, echte gelbe Töne erzeugt, welche den durch Pikrinsäure gefärbten, in der Nüance ähnlich sind.

Wenn man die Formel für das Chinolin näher betrachtet, so sieht man, dass die Anlagerung eines Pyridinkernes an einen Benzolkern auch in der Weise erfolgen kann, dass der Stickstoff des ersteren sich dem einen der zwei Kohlenstoffatome gegenüber, welche beiden Ringen gemeinsam angehören, in der Metastellung befindet und dass demnach für die empirische Zusammensetzung C_9H_7N noch ein zweites isomeres Chinolin möglich ist, dem offenbar die nachstehende Constitution zukommt:

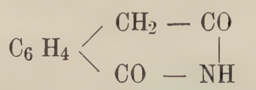


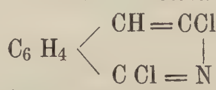
Auch dieses: „Isochinolin“ ist vor einiger Zeit von Hoogewerff und van Dorp im Steinkohlentheer aufgefun-

den worden, und vor Kurzem ist Gabriel auch eine vollständige Synthese desselben geglückt:



wurde in das Imid, das sogenannte Homo-ortho-Phtalimid verwandelt und dasselbe mit Phosphoroxychlorid behandelt; hierbei entsteht Dichlorisochinolin, das beim Behandeln mit Jodwasserstoffsäure Isochinolin liefert.



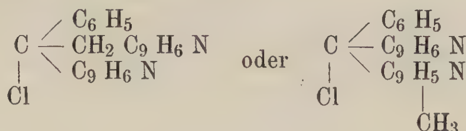


Homo-ortho-Phtalimid. Dichlorisochinolin.

Das Isochinolin hat ein erhöhtes Interesse gewonnen, seit Hofmann vor ganz kurzer Zeit gezeigt hat, welchen Antheil dasselbe bei der Bildung des schönsten Chinolinfarbstoffs, des Chinolinroths hat.

Das Chinolinroth wurde von Emil Jacobsen zuerst durch Erhitzen von chinaldinhaltigem Steinkohlentheerchinolin mit Benzotrichlorid erhalten, er erkannte bald, dass weder reines Chinolin, noch reines Chinaldin mit Benzotrichlorid einen Farbstoff erzeugt, sondern nur ein Gemisch dieser beiden Basen hierzu geeignet ist. In allen Fällen entstanden jedoch nur wenige (1—3) Procente an reinem Farbstoff, während die Hauptmasse des Reactionsproductes aus einem dunkelrothen Harz bestand.

Hofmann hat nun gefunden, dass nur das Isochinolin gemeinschaftlich mit Chinaldin Chinolinroth erzeugen kann. Dadurch, dass er gleiche Molecüle Benzotrichlorid, Chinaldin und Isochinolin erhitzte, erhielt er 15—20 Procente an reinem Chinolinroth. Hofmann hat das Chinolinroth der Analyse unterworfen und giebt demselben eine dem Bittermandelölgrün ähnliche Constitution:

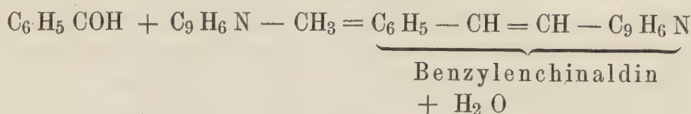


Das Chinolinroth löst sich mit carminrother Farbe in Alkohol; die verdünnte Lösung zeigt eine prächtig feuerrothe Fluorescenz, die auch beim Färben auf Seide erhalten bleibt.

Behandelt man das Chinolinroth mit Schwefelsäure, so entsteht auffallenderweise eine vollkommen farblose Lösung, welche beim Verdünnen mit Wasser intensiv roth wird; der Farbstoff ist dabei in eine Sulfosäure umgewandelt worden.

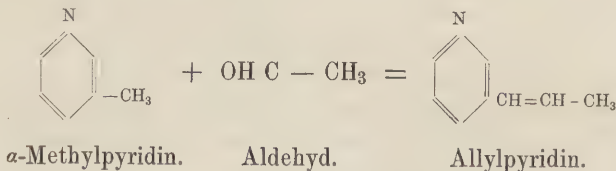
Seit einigen Jahren ist man auf das eifrigste bestrebt, die Alkaloïde synthetisch darzustellen. Vor Kurzem ist es nun Ladenburg gelungen, das allerdings sehr einfach zusammengesetzte Coniïn, das flüchtige Alkaloïd von Conium maculatum, dem gewöhnlichen Schierling, synthetisch aufzubauen.

Behandelt man ein Gemisch aus Benzaldehyd und Chinaldin mit einem Wasser entziehenden Mittel (Chlorzink), so entsteht ein Benzylenchinaldin



$$C_6H_5COH + C_9H_6N - CH_3 = \underbrace{C_6H_5 - CH = CH - C_9H_6N}_{\text{Benzylenchinaldin}} + H_2O$$

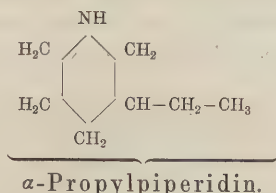
Ladenburg hat nun, gestützt auf diese schon früher bekannte Reaction, anstatt Benzaldehyd, gewöhnlichen Acetaldehyd und statt Chinaldin, α-Methylpyridin oder Picolin auf einander einwirken lassen. Auf diese Weise wurde ein Allylpyridin erhalten.



α-Methylpyridin. Aldehyd. Allylpyridin.

Das Allylpyridin wurde in alkoholischer Lösung mit Natrium behandelt; hierbei werden einerseits die doppelten Bindungen des Pyridinringes, andererseits die doppelte Bindung der Gruppe $- CH = CH -$ gelöst, und sechs Atome

Wasserstoffe addirt, es entsteht α-Propylpiperidin das chemisch mit Coniïn vollkommen identisch ist.



α-Propylpiperidin.

Die synthetische Base unterscheidet sich jedoch noch vom natürlichen Coniïn durch ihre optische Inactivität. Während nämlich das Coniïn, ähnlich wie Zucker, Weinsäure, Aepfelsäure etc. die Polarisationsebene nach rechts dreht, bringt das synthetische Coniïn überhaupt keine polariscopische Veränderung hervor.

Der Grund liegt darin, dass in dem synthetischen Coniïn zwei chemisch gleiche, aber in ihren optischen Wirkungen verschiedene und zwar in gleichem Maasse entgegengesetzte Körper enthalten sind, d. h. es sind zwei Coniïne darin vorhanden, von denen das eine, dem natürlichen Coniïn entsprechende, die Polarisationsebene ebensoviel nach rechts dreht, wie das andere nach links dreht.

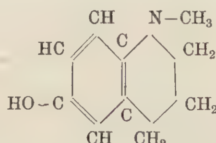
Ladenburg verwandelt nun das synthetische Coniïn in das weinsaure Salz und bringt in die zur Krystallisation eingeengte Lösung einige Kryställchen von rechtsweinsaurem natürlichem Coniïn. Es krystallisirt nun nur rechtsweinsaures rechtsdrehendes Coniïn aus. Die aus dem so gewonnenen Salz abgeschiedene freie Base erwies sich in allen Stücken mit dem natürlichen Coniïn identisch.

Aus den Mutterlaugen wurde ein linksdrehendes Coniïn erhalten, das bisher ohne ein in der Natur vorkommendes Analogon dasteht.

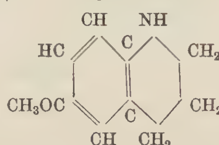
Wenn auch somit im Coniïn ein Alkaloïd synthetisch erhalten wurde, so ist doch das Hauptstreben dahin gerichtet, therapeutisch wichtige Alkaloïde künstlich darzustellen, und unter diesen nehmen die der Chinarinde entstammenden, die sogenannten Chinaalkaloïde, den ersten Platz ein.

Dieses Ziel ist bis heute nicht erreicht, aber wir verdanken diesem Streben eine Reihe von Körpern, die in ihrer Wirkung als Fiebermittel dem Chinin wohl nicht gleichkommen, aber doch vielfach als Ersatz desselben angewandt werden können.

Das erste auf diese Weise gewonnene Antipyreticum war das Kairin,



dasselbe wurde jedoch wegen seiner üblen Nebenwirkungen bei therapeutischem Gebrauch bald verlassen, dafür wird heute sein Isomeres, das von Skraup dargestellte Thallin, das Tetrahydrochinanisol angewandt.



Es entsteht, wenn man zur Skraup'schen Chinolinsynthese statt Anilin, Para-Anisidin $C_6H_4 < \begin{matrix} NH_2 \ (1) \\ OCH_3 \ (4) \end{matrix}$ anwendet, und das so entstehende Chinanisol der Einwirkung von Zinn- und Salzsäure unterwirft.

Den Namen Thallin (von θαλλός, grün) hat es wegen der Eigenthümlichkeit bekommen, dass seine Salze mit fast allen Oxydationsmitteln eine charakteristische grüne Färbung geben.

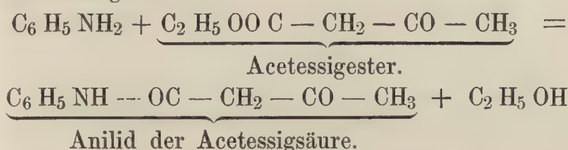
Das sowohl theoretisch als praktisch interessanteste, synthetische Alkaloïd ist das von Knorr entdeckte Antipyrin.

Erhitzt man gleiche Molecüle Anilin und Acetessigester*)

---

*) Der Acetessigester wird durch Einwirkung von metallischem Natrium auf Essigäther erhalten; er bildet eine farblose bei 180° siedende Flüssigkeit.

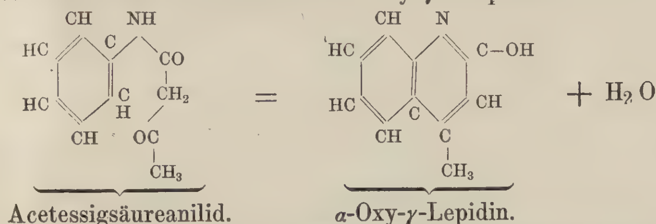
auf 100°, so entsteht unter Austritt von Alkohol das Anilid der Acetessigsäure:



$$C_6H_5NH_2 + \underbrace{C_2H_5OOC - CH_2 - CO - CH_3}_{\text{Acetessigester.}} =$$

$$\underbrace{C_6H_5NH - OC - CH_2 - CO - CH_3}_{\text{Anilid der Acetessigsäure.}} + C_2H_5OH$$

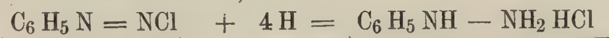
Lässt man nun auf dasselbe wasserentziehende Mittel einwirken — man trägt es am besten in concentrirte Schwefelsäure ein und lässt längere Zeit stehen — so erhält man ein Chinolinderivat und zwar ein α-Oxy-γ-Lepidin:



Acetessigsäureanilid. α-Oxy-γ-Lepidin.

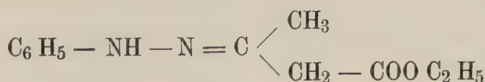
Das α-Oxy-γ-Lepidin ist einerseits als Base fähig mit Säuren Salze zu bilden, andererseits verhält es sich, in Folge der in ihm enthaltenen Hydroxylgruppe wie ein Phenol und bildet unter anderem mit Diazobenzolchlorid einen Oxyazofarbstoff. Auch alle anderen bekannten aromatischen Monamine liefern auf diese Weise mit Acetessigester Chinolinderivate.

Ersetzt man nun in der beschriebenen Synthese das Anilin durch Phenylhydrazin, eine Base, die durch Reduction von Diazobenzol entsteht,



$$\underbrace{C_6H_5N = NCl}_{\text{Diazobenzolchlorid}} + 4H = \underbrace{C_6H_5NH - NH_2HCl}_{\text{Salzsaures Phenylhydrazin}}$$

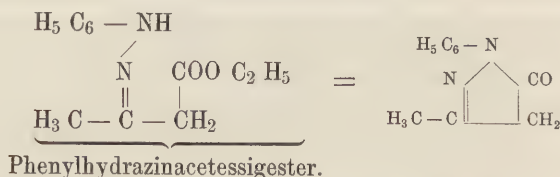
so tritt zunächst ein Molecül Phenylhydrazin mit einem Molecül Acetessigester zu einem Molecül Phenylhydrazinacetessigester von der Formel



$$C_6H_5 - NH - N = C\begin{cases} CH_3 \\ CH_2 - COOC_2H_5 \end{cases}$$

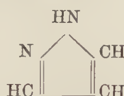
zusammen.

Beim Erhitzen desselben wird ein Molecül Alkohol abgespalten und es entsteht ein Körper, dem ein Ring von fünf Atomen, zwei Stickstoff- und drei Kohlenstoffatomen zu Grunde liegt.



Phenylhydrazinacetessigester.

Knorr nennt nun die diesem Körper zu Grunde liegende einfachste Base von der Formel

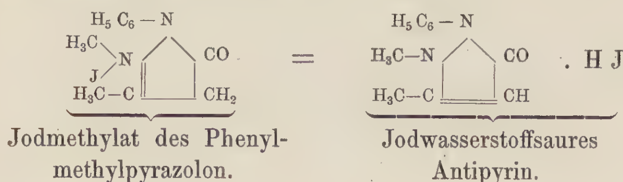


Pyrazol, ferner den eine Ketongruppe enthaltenden Körper von der Formel



Pyrazolon, die aus dem Phenylhydrazinacetessigester entstehende Base ist sonach ein Phenylmethylpyrazolon.

Behandelt man dasselbe in Methylalkohol gelöst mit Jodmethyl, so entsteht unter theilweiser molecularer Umlagerung (Verschiebung der im Pyrazolon vorhandenen doppelten Bindung) das Phenyldimethylpyrazolon oder Antipyrin. Die Reaction verläuft wahrscheinlich in der Weise, dass das Phenylmethylpyrazolon zunächst ein Molecül Jodmethyl addirt und sich das so gebildete Jodmethylat weiter zu jodwasserstoffsaurem Antipyrin umlagert.

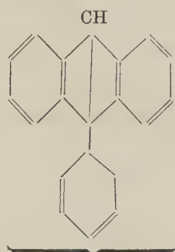


Jodmethylat des Phenylmethylpyrazolon. Jodwasserstoffsaures Antipyrin.

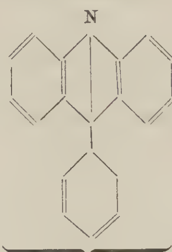
Das Antipyrin schmilzt bei 113°; es ist eine starke, einsäurige Base, deren Salze, mit Ausnahme einiger weniger, wie des Picrats und Platindoppelsalzes nur schwer krystallisirt erhalten werden können.

Die zahlreichen in der Reihe der Pyridinderivate ausgeführten Versuche haben auch Aufschluss über die Constitution zweier schon lange bekannter Farbstoffe des Phosphins oder Chrysanilins und des Flavanilins gegeben, die sich danach ebenfalls als Derivate des Chinolins beziehungsweise Akridins erwiesen.

Das Phosphin oder Chrysanilin, das als Nebenproduct bei der Fuchsinfabrikation (siehe p. 110) gewonnen wird, indem man die Mutterlaugen mit Salpetersäure und salpetersaurem Natron versetzt, ist als Akridinderivat erkannt worden und zwar haben Riedel, Bernthsen und O. Fischer nachgewiesen, dass die Muttersubstanz desselben das Phenylakridin ist, welches zu dem Phenylanthracen in demselben Verhältniss steht, wie das Akridin zum Anthracen

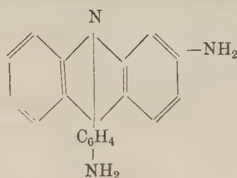


Phenylanthracen.



Phenylakridin.

Behandelt man das Phenylakridin mit Salpetersäure, so entsteht ein Dinitro-Phenylakridin, das bei der Reduction ein Diamidophenylakridin liefert. Das salpetersaure Salz dieser Base, der die folgende Constitution zukommt, ist das Phosphin.

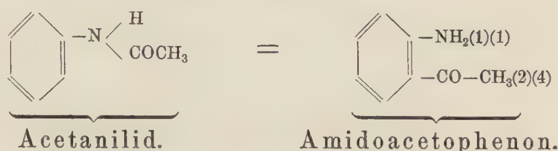


Da nun Bernthsen durch Condensation gleicher Molecüle Diphenylamin und Benzoësäure mit Chlorzink das Phenylakridin synthetisch dargestellt hat, so ist damit eine vollständige Synthese des Phosphins geschaffen; im Grossen bewährt sich dieselbe jedoch nicht und man gewinnt noch immer das Phosphin aus den Mutterlaugen der Fuchsindarstellung.

Ein anderer schöner, gelber Farbstoff, das Flavanilin, wird erhalten, wenn man nach Rudolf Acetanilid, das durch Behandeln von Anilin mit Eisessig entsteht:

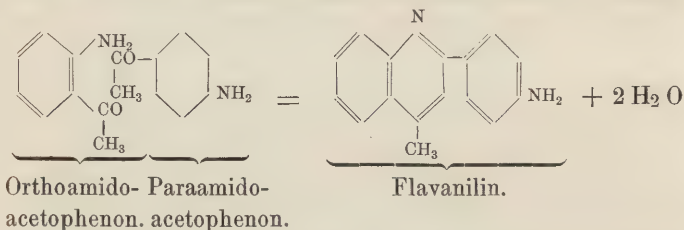
$$C_6H_5NH_2 + CH_3COOH = C_6H_5NH - COCH_3 + H_2O$$

mit entwässertem Chlorzink auf 260—280° erhitzt. Hierbei scheint aus dem Acetanilid durch Umlagerung der Acetylgruppe ein Gemenge von Orthoamidoacetophenon und Paraamidoacetophenon zu entstehen.



Acetanilid. Amidoacetophenon.

Ein Molecül des Paraamidoacetophenons und ein Molecül des Orthoamidoacetophenons condensiren sich nun unter Austritt von zwei Molecülen Wasser zu einem Molecül Flavanilin.



Orthoamido- Paraamido- Flavanilin.
acetophenon. acetophenon.

In der That hat O. Fischer das Flavanilin durch Condensation eines Gemenges von Ortho- und Paraamidoacetophenon erhalten und ist es sonach ein α-Paraamidophenyl-γ-Lepidin.

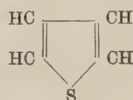
Die Ausbeute an Flavanilin bei der Darstellung aus Acetanilid ist eine sehr unbefriedigende, es entsteht gleichzeitig eine Reihe von Nebenproducten.

Wegen seines verhältnissmässig hohen Preises und seiner geringen Lichtechtheit ist die Darstellung des Flavanilins im Grossen vollständig aufgegeben worden.

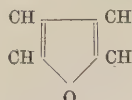
Das Acetanilid hat in neuester Zeit noch ein weiteres Interesse gewonnen, indem die beiden Physiologen Cahn und Hepp in ihm ein wirkungsvolles Antipyreticum („Antifebrin") erkannt haben. Das Anilin selbst sowohl als seine Salze galten bisher für geradezu giftig, und erst Cahn und Hepp haben gezeigt, dass es in kleinen Dosen antipyretisch wirkt, und die Wirkung des Acetanilids sich wahrscheinlich durch den allmählichen Zerfall desselben (im Magen) in Essigsäure und Anilin erklärt.

Im Steinkohlentheer und theilweise im Theer, der aus stickstoffhaltigen organischen Körpern bei der trockenen Destillation entsteht, finden sich eine Reihe von Körpern, die ähnlich dem Pyrazol einem fünfgliederigen Ring von Atomen, und zwar vier Kohlenstoffatomen und ein Atom Sauerstoff oder ein Atom Schwefel oder endlich eine (zweiwerthige) Imidgruppe enthalten.

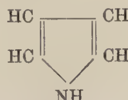
Ein solcher Schwefel enthaltender Körper, das Thiophen, ist der stete Begleiter des Steinkohlentheer-Benzols, ein anderer sauerstoffhaltiger Körper, das Tetrol, wird durch Behandlung von Furfurol C_4H_3COH, dem Aldehyd desselben, mit Baryumoxyd erhalten — das Furfurol entsteht bei der Destillation von Kleie, Sägespänen etc. mit Schwefelsäure — während endlich der eine Imidgruppe enthaltende Körper dieser Reihe, das Pyrrol, in den bei $90^0 - 150^0$ übergehenden Antheilen des Knochentheers (Thieröl) vorkommt.



Thiophen.



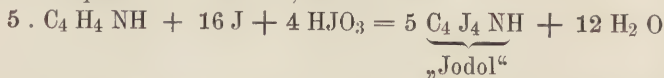
Tetrol.



Pyrrol.

Das Thiophen und dessen Derivate und auch die Derivate des Tetrols haben bisher praktische Anwendung nicht gefunden.

Von den Pyrrolderivaten kommt ein Tetrajodproduct unter der Bezeichnung „Jodol“ als Antisepticum in den Handel. Das Tetrajodpyrrol wird aus dem Pyrrol durch Behandlung mit Jod bei Gegenwart eines Oxydationsmittels, wie beispielsweise Jodsäure, erhalten.



$$5 \cdot C_4H_4NH + 16\,J + 4\,HJO_3 = 5\,\underbrace{C_4J_4NH}_{\text{„Jodol“}} + 12\,H_2O$$

Es ist ein gelblich weisses Pulver, das in Wasser ganz unlöslich, in Alkalien und in Alkohol nur schwer löslich ist.

Diese geringe Löslichkeit des „Jodols“ macht es als antiseptisches Mittel werthvoll.

Obgleich nicht zu den Pyridinderivaten gehörig mag hier ein Körper erwähnt werden, der ebenfalls als Antisepticum und Antipyreticum empfohlen wird, der aber von noch höherem Interesse dadurch wird, dass er das erste Theerderivat ist, welches als Genussmittel dienen soll; es ist das Saccharin von Fahlberg und List.

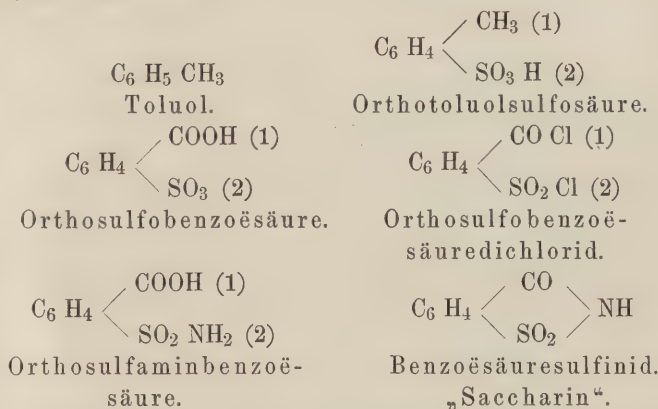
Behandelt man Toluol bei 100° mit gewöhnlicher Schwefelsäure, so entsteht ein Gemenge von ungefähr gleichen Theilen Ortho- und Paratoluolmonosulfosäure. Lässt man auf dies Gemisch Oxydationsmittel einwirken, so entsteht ein Gemenge der Ortho- und Para-sulfobenzoësäure.

Man stellt daraus die Kalisalze her und unterwirft dieselben nach sorgfältigem Trocknen einer Behandlung mit Phosphortrichlorid und freiem Chlor, wobei die Dichloride der beiden Sulfobenzoësäuren entstehen.

Diese Dichloride zeigen nun gegen Ammoniak ein ganz verschiedenes Verhalten; während das Orthosulfobenzoësäuredichlorid damit ein in Wasser leicht lösliches Ammoniumsalz der Orthosulfaminbenzoësäure liefert, geht das Parasulfobenzoësäuredichlorid in das entsprechende in Wasser schwer lösliche Diamid über.

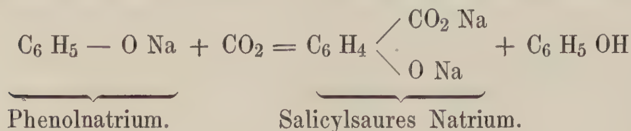
Man filtrirt dasselbe ab und zersetzt die Lösung mit Salzsäure; hierbei scheidet sich Anhydrobenzaminsulfo-

säure oder Benzoësäuresulfinid, das Saccharin, als weisses Pulver ab.



Der Geschmack des Saccharins ist weit intensiver süss, wie der aller bekannter Zuckersorten, weshalb die Entdecker desselben es als Ersatz für Zucker, wohl aber hauptsächlich als Versüssungsmittel für Traubenzucker verwendet wissen wollen. Nach den bisherigen Versuchen hat sich das Saccharin als vollkommen unschädlich in seiner Wirkung auf den menschlichen Organismus erwiesen, aber, abgesehen von seiner immerhin umständlichen und kostspieligen Darstellungsweise, dürfte an einen Ersatz des Zuckers, der nicht nur Versüssungsmittel, sondern auch Nahrungsmittel ist, kaum gedacht werden.

Schliesslich mag an dieser Stelle noch der Salicylsäure näher gedacht sein, welche, seitdem Kolbe ihre Darstellung in die Technik einführte, Gegenstand einer Grossindustrie geworden ist. Die Salicylsäure entsteht, wenn man Kohlensäure bei 180^0 auf Phenolnatrium einwirken lässt:

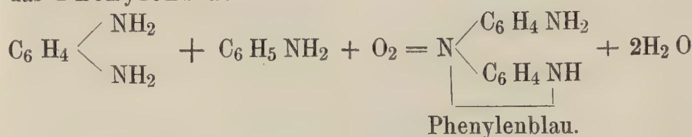


Die Salicylsäure ist die Orthooxybenzoësäure; sie ist schwer in kaltem, leicht in heissem Wasser löslich; sie besitzt als solche vorzügliche antiseptische Eigenschaften, ihr geringer Geschmack, ihre Geruchlosigkeit und ihre absolute Unschädlichkeit zeichnen sie vortheilhaft vor allen anderen antiseptischen Mitteln aus; ihre Salze, besonders das Natriumsalz haben antipyretische Wirkung und werden deshalb vielfach in der Medicin gebraucht. Neuerdings hat die Salicylsäure auch Anwendung in der Farbentechnik gefunden (siehe p. 64).

XI. Capitel.

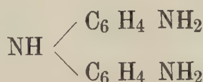
Indamine und Indophenole. — Indamin oder Phenylenblau. — Bindschedler'sches Grün. — Toluylenblau und einfachstes Toluylenblau. — Indophenol. — Lauth'sche Farbstoffe. — Methylenblau und Lauth'sches Violett. — Synthese des Methylenblaus von Bernthsen. — Thionolin, Dimethylthionolin oder Methylenviolett. — Farbstoffe aus Nitrosophenolen und Phenolen.

Oxydirt man ein Molecül Paraphenylendiamin und ein Molecül Anilin in neutraler, wässeriger Lösung mit Kaliumbichromat, so entsteht unter Bildung von zwei Molecülen Wasser ein Farbstoff von der Zusammensetzung $C_{12}H_{11}N_3$, das Phenylenblau.



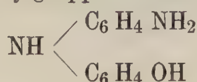
Phenylenblau.

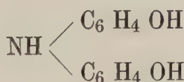
Behandelt man dasselbe mit Zinkstaub und Alkali, so entsteht daraus



Para-Diamidodiphenylamin.

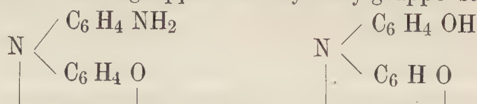
Dies Diamidodiphenylamin, beziehungsweise das Phenylenblau, ist der Typus einer ganzen Farbstoffklasse, die man als Indamine oder Indaniline bezeichnet; man nennt deshalb das Phenylenblau auch kurzweg Indamin; denkt man sich im Diamidodiphenylamin eine, oder beide Amidogruppen durch Hydroxylgruppen ersetzt,





respective einmal im Indamin an Stelle der Imidgruppe,

Sauerstoff eingeführt, das andere Mal gleichzeitig an Stelle der zweiten Amidogruppe eine Hydroxylgruppe substituirt,

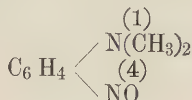


so erhält man die beiden einfachsten Vertreter einer anderen, mit den Indaminen nahe verwandten Farbstoffklasse, der Indophenole.

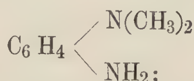
Indamine.

Man erhält diese Farbstoffe dadurch, dass man bei der Darstellung des Phenylenblaus entweder das Paraphenylendiamin durch andere Paradiamine, oder das Anilin durch andere Monamine, oder durch Metadiamine ersetzt. Die Indamine entstehen aber auch, wenn Körper, die bei der Reduction Paradiamine liefern, mit Monaminen behandelt werden.

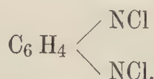
Ein solcher Körper ist das Nitrosodimethylanilin,



welches der Reduction unterworfen Dimethylparaphenylendiamin liefert:

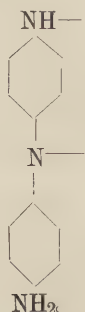


ähnlich dem Nitrosodimethylanilin verhält sich das Dichlorchinonimid

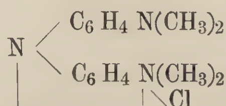


Da das Indamin bei der Reduction das Paradiamidodiphenylamin liefert, so ist erwiesen, dass auch im Indamin sich die beiden Amidogruppen dem Stickstoffatome gegenüber, welches die beiden Benzolkerne verbindet, in der Parastellung

befinden; es kann daher die Formel des Indamins geschrieben werden

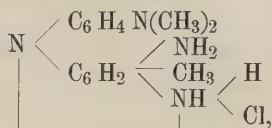


Die Indamine sind bläue bis grüne Farbstoffe. Durch Oxydation von 1 Molecül Dimethylparaphenylendiamin und 1 Molecül Dimethylanilin entsteht das Tetramethylphenylengrün oder Bindschedler'sche Grün, dessen Chlorhydrat die Formel



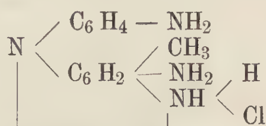
besitzt.

Ersetzt man bei der Darstellung eines Indamins das Monamin durch ein Metadiamin, so entstehen gleichfalls Farbstoffe, indem nur eine Amidogruppe des Metadiamins mit dem Paradiamin in Reaction tritt, während die andere intact bleibt, kurz Metadiamine sich ganz wie Monamine verhalten. Durch Oxydation eines Gemisches gleicher Molecüle Dimethylparaphenylendiamin und Metatoluylendiamin, oder einfacher durch Vermischen der wässerigen Lösungen von 1 Molecül Nitrosodimethylanilin und 1 Molecül Metaphenylendiamin, entsteht ein Farbstoff von der Zusammensetzung

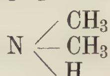


das zuerst von Witt dargestellte Toluylenblau.

Wendet man statt Dimethylparaphenylendiamin Paraphenylendiamin in dieser Reaction an, so entsteht ebenfalls ein blauer Farbstoff, der dem Toluylenblau in allen seinen Eigenschaften gleicht und sich von demselben nur durch einen Mindergehalt von zweimal CH_2 unterscheidet; diesem einfachsten Toluylenblau, wie es sein Entdecker Bernthsen nennt, kommt offenbar die nachstehende Formel zu:



Alle Indamine sind gegen Säuren sehr empfindlich und werden durch einen Ueberschuss derselben in Chinone und Amine zerlegt; so zerfällt beispielsweise das Bindschedler-sche Grün in Chinon $C_6H_4O_2$ und Dimethylamin

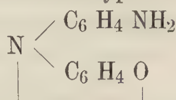


Aus diesem Grunde finden auch die Indamine als solche keine Anwendung in der Farbentechnik; wohl aber beanspruchen sie ein hohes theoretisches Interesse als Zwischenproducte der Safranindarstellung.

Gewisse von ihnen, wie das Toluylenblau, gehen schon beim Kochen ihrer wässerigen Lösung in Azine über.

Indophenole.

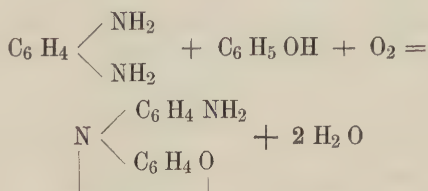
Die Indophenole von dem Typus



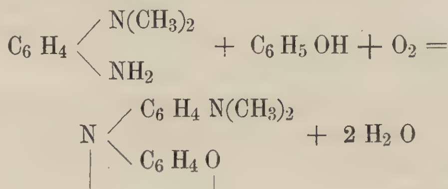
entstehen durch Oxydation von einem Molecül Paradiamin mit einem Molecül Phenol, oder einem Molecül eines Paraamidophenols mit einem Molecül eines primären Monamins; wie die Indamine, so sind auch die Indo-

phenole Farbstoffe, die durch Säuren leicht zerstört werden; sie sind noch schwächere Basen wie die ersteren, von denen sie sich auch noch dadurch unterscheiden, dass sie nur als freie Basen Farbstoffe sind. Während die Indamine durch Oxydation in neutraler Lösung gebildet werden, entstehen die Indophenole durch Oxydation in alkalischer Lösung.

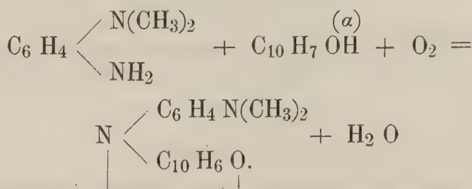
Das einfachste Indophenol ist das Amidochinonanilid; ein violetter Farbstoff, der durch Oxydation von gleichen Molecülen Paraphenylendiamin und Phenol entsteht.



Ein Blau erhält man, wenn man das Paraphenylendiamin durch das Dimethylparaphenylendiamin ersetzt.

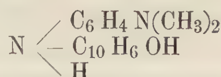


Beide Farbstoffe werden jedoch im Grossen nicht dargestellt. Als „Indophenol" kommt in den Handel nur das Oxydationsproduct aus gleichen Molecülen Dimethylparaphenylendiamin und α-Naphtol, ein Farbstoff, der von Horace Koechlin und O. N. Witt entdeckt wurde.

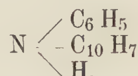


Das Indophenol ist unlöslich in Wasser, löslich in Essig-

säure. Durch Reductionsmittel, besonders Zinnacetat, wird es in Leuko-Indophenol

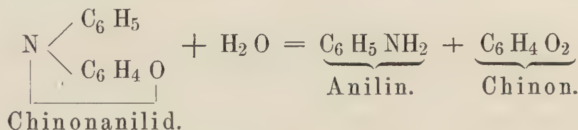


übergeführt, das sonach ein Derivat des Phenyl-α-Naphtylamins ist.

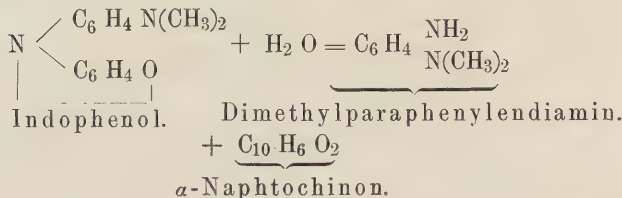


Das Leuko-Indophenol besitzt zu gleicher Zeit alkalischen und sauren Charakter; durch Oxydationsmittel, wie Kaliumbichromat etc., aber auch schon durch den oxydirenden Einfluss der Luft wird es in alkalischer Lösung wieder in Indophenol verwandelt, so lange jedoch eine, wenn auch noch so schwache Säure zugegen ist, bleibt es unverändert. Auf dieses Verhalten gründet sich hauptsächlich die allerdings beschränkte Anwendung, welche das Indophenol in der Druckerei findet. Das Indophenol, trotzdem es eine, wenn auch schwache Base ist, vereinigt sich dennoch merkwürdiger Weise mit Chromoxyd zu einem Lack.

Als Derivate des Chinonanilids werden die Indophenole durch einen Säureüberschuss in ein Molecül Base und ein Molecül Chinon zerlegt:



Chinonanilid.



$+ \underbrace{C_{10}H_6O_2}$

α-Naphtochinon.

Gerade wie die Indamine ausser durch Oxydation von Paradiaminen mit Monaminen, auch durch Behandlung von

Körpern, die bei der Reduction Paradiamine liefern, mit Monaminen entstehen, so bilden sich auch die Indophenole aus den ersteren durch Einwirkung von Phenolen.

So wird das „Indophenol" im Grossen durch Condensation von einem Molecül Nitrosodimethylanilin und einem Molecül α-Naphtol bei Gegenwart von Alkali erzeugt; und war es auch diese Reaction beziehungsweise die vorher bekannte Bildungsweise der Meldola'schen Farbstoffe (siehe Azinderivate), aus Phenolen und salzsaurem Nitrosodimethylanilin, die Koechlin und Witt zur Entdeckung der Indophenole führte.

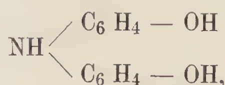
Zur Darstellung von Indophenol im Kleinen verfährt man am Besten in der Weise, dass man ein Molecül α-Naphtol und drei Molecüle Natriumcarbonat in viel Wasser löst und die Lösung von einem Molecül salzsaurem Para-Phenylendiamin zugiesst. Nach dem Vermischen der beiden Lösungen bringt man einen etwa entstandenen Niederschlag durch Zusatz von etwas Alkali wieder in Lösung und lässt ruhig stehen. Die Anfangs farblose Lösung färbt sich unter dem Einfluss der atmosphärischen Luft allmählich blau und schliesslich scheiden sich Krystalle von Indophenol ab. Rascher gelangt man zum Ziel, wenn man ein Oxydationsmittel, z. B. Ferridcyankalium zusetzt.

Reducirt man das Indophenol mit Zinnchlorür in salzsaurer Lösung, so erhält man ein graues Pulver, welches das Zinndoppelsalz des Leuko-Indophenols ist und das nach dem Auswaschen in Form einer Paste als sogenanntes „weisses Indophenol" in den Handel kommt. Diese Leukoverbindung wird nun aufgedruckt und hierauf mit schwach alkalischen Bädern behandelt oder durch Dämpfen jede Spur Säure entfernt. In beiden Fällen genügt es schon, das so vorbereitete Gewebe der oxydirenden Wirkung der Luft auszusetzen, um den Farbstoff zu entwickeln, besser nimmt man jedoch durch ein Oxydationsbad, wie Kaliumbichromat etc.

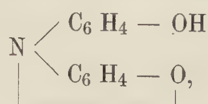
Mit welcher Heftigkeit das Leukoindophenol sich in alkalischer Lösung oxydirt, zeigt der Umstand, dass eine alkalische Natriumnitrit-Lösung unter Bildung von Ammoniak

reducirt wird; es ist deshalb auch Natriumnitrit als Oxydationsflüssigkeit empfohlen worden, Kaliumbichromat ist jedoch unter allen Umständenn vorzuziehen.

Wie erwähnt, kann auch die zweite NH_2-gruppe des Diamidodiphenylamins durch eine Hydroxylgruppe ersetzt werden, man erhält dann das Dioxydiphenylamin

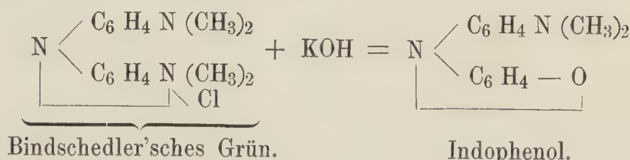


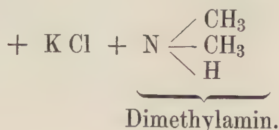
von dem sich ein Farbstoff von der Formel

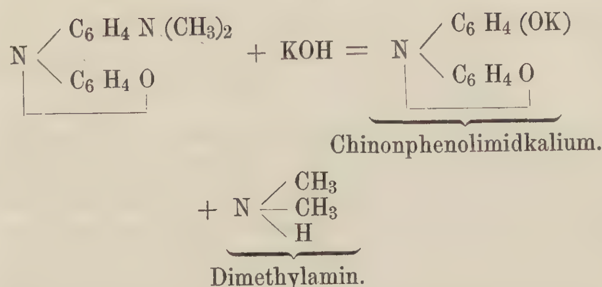


Chinonphenolimid ableitet, der durch Einwirkung von Nitrosophenol auf alkalische Phenollösung entsteht, und mit dem wahrscheinlich der Farbstoff identisch ist, der durch Oxydation von einem Molecül Paraamidophenol und einem Molecül Phenol gebildet wird.

Die Indophenole können auch aus den Indaminen dargestellt werden; es entsteht beispielsweise aus dem Bindschedler'schen Grün durch Einwirkung eines Alkalis unter Abspaltung von einem Molecül Dimethylanilin, das, auch aus Dimethylparaphenylendiamin und Phenol sich bildende Indophenol, und durch abermalige Abspaltung eines Molecüls Dimethylamin: Chinonphenolimid.







Durch diese, von Möhlau zuerst beobachtete, Reaction ist des weiteren der nahe Zusammenhang zwischen Indaminen und Indophenolen erwiesen.

In naher Beziehung zu den Indophenolen stehen offenbar auch jene Farbstoffe, die Liebermann durch Einwirkung von Nitrosophenolen auf in concentrirter Schwefelsäure gelöste Phenole erhalten hat; sie unterscheiden sich von den Indophenolen durch ihre Beständigkeit gegen Säuren, und den Mehrgehalt eines Phenolrestes.

Lauth'sche Farbstoffe.

Als Lauth'sche Farbstoffe bezeichnet man eine Reihe von Farbstoffen, die in ihrem Molecül ein Atom Schwefel enthalten und die sich in ihrer Constitution einerseits den Indaminen, andererseits den Indophenolen anschliessen.

Der erste hierher gehörige Farbstoff war das von Lauth zuerst dargestellte und nach ihm benannte Violett. Dasselbe entsteht, wenn man eine schwefelwasserstoffhaltige Lösung von Paraphenylendiamin einer gemässigten Oxydation unterwirft.

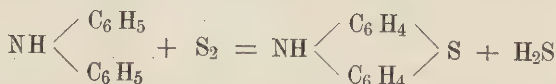
Das Lauth'sche Violett ist in Wasser löslich; es färbt Seide und Wolle direct, Baumwolle mit Beizen. In der Färberei wurde es jedoch wegen seines verhältnissmässig hohen Preises nie angewandt.

Der wichtigste und einzige in der Praxis gebrauchte

Farbstoff dieser Klasse ist das Methylenblau. Es wurde von Caro 1877 entdeckt, indem er die Lauth'sche Reaction auf das Dimethylparaphenylendiamin anwandte.

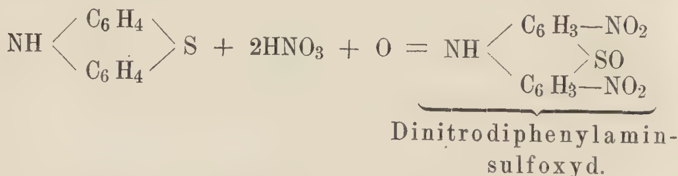
Die Constitution des Methylenblau ist bis vor Kurzem unbekannt gewesen, und erst vor etwa zwei Jahren hat Bernthsen dieselbe aufgeklärt, eine neue Synthese desselben kennen gelehrt und auch den Zusammenhang zwischen Lauth'schem Violett und Methylenblau festgestellt.

Bernthsen hat durch Erhitzen von Diphenylamin mit Schwefel zunächst ein Thiodiphenylamin dargestellt:



$$NH \begin{cases} C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{cases} + S_2 = NH \begin{cases} C_6H_4 \\ C_6H_4 \end{cases} S + H_2S$$

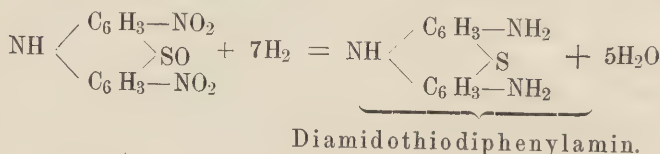
Behandelt man das Thiodiphenylamin mit rauchender Salpetersäure, so entsteht unter geeigneten Bedingungen Dinitrodiphenylamin-sulfoxyd, indem gleichzeitig mit den beiden Nitrogruppen ein Atom Sauerstoff addirt wird.



$$NH \begin{cases} C_6H_4 \\ C_6H_4 \end{cases} S + 2HNO_3 + O = NH \begin{cases} C_6H_3-NO_2 \\ C_6H_3-NO_2 \end{cases} SO$$

Dinitrodiphenylamin-sulfoxyd.

Reducirt man endlich das Dinitrodiphenylaminsulfoxyd, so entsteht das Diamidothiodiphenylamin.



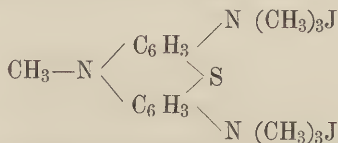
$$NH \begin{cases} C_6H_3-NO_2 \\ C_6H_3-NO_2 \end{cases} SO + 7H_2 = NH \begin{cases} C_6H_3-NH_2 \\ C_6H_3-NH_2 \end{cases} S + 5H_2O$$

Diamidothiodiphenylamin.

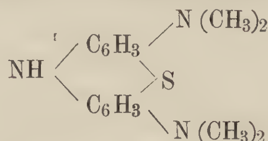
Dasselbe ist nun nichts anderes als die Leukobase des des Lauth'schen Violetts; reducirt man das letztere, so erhält man dasselbe Diamidothiodiphenylamin.

Aus der auf diese Weise dargestellten Leukobase des Lauth'schen Violetts lässt sich nun durch Behandlung mit

Jodmethyl ein Dijodmethylat des Pentamethyldiamidothiodiphenylamins von der Formel

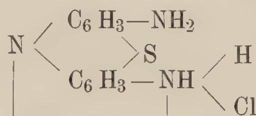


darstellen. Da nun der gleiche Körper durch Behandlung der Leukobase des Methylenblaus mit Jodmethyl entsteht, indem ein Wasserstoffatom durch Methyl ersetzt und gleichzeitig zwei Molecüle Jodmethyl addirt werden, so kommt dem Leuko-Methylenblau offenbar die Zusammensetzung

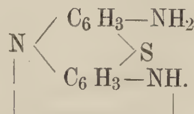


zu, und ist dadurch der Zusammenhang zwischen Methylenblau und Lauth'schem Violett festgestellt.

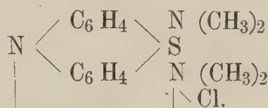
Aus dem Diamidothiodiphenylamin entsteht das Lauth'sche Violett durch Oxydation; es besitzt demnach die Formel



und ist somit das Chlorhydrat einer Base von der Formel



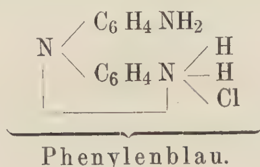
Das Methylenblau besitzt die Formel



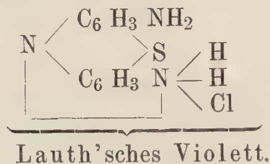
Es ist eine quarternäre Ammoniumbase, wofür auch die Schwierigkeit spricht, mit der es gelingt, aus dem Methylenblau die freie Base abzuscheiden.

Aus diesen Versuchen ergiebt sich, dass das Methylenblau das Tetramethylderivat des Lauth'schen Violetts oder Thionins (wie es Bernthsen genannt hat) ist, obwohl es bisher nicht gelungen ist, das letztere direct durch Methylirung in Methylenblau überzuführen.

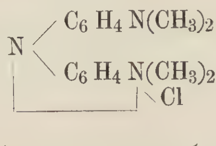
Im Grossen lässt sich die Bernthsen'sche Methylenblausynthese nicht ausführen, sie scheitert schon daran, dass bei der Behandlung des Diphenylamins mit Schwefel neben dem Monothiodiphenylamin immer geschwefelte Amine entstehen, die mehr als ein Atom Schwefel im Molecül enthalten und zur Farbstoffbildung nicht geeignet sind. Die nahe Verwandtschaft des Methylenblaus und des Violetts mit den Indaminen ergiebt sich bei einer Nebeneinanderstellung der beiderseitigen Formeln; so ist das Lauth'sche Violett das Thioderivat des Phenylenblaus, und das Methylenblau das Thioderivat des Bindschedler'schen Grüns.



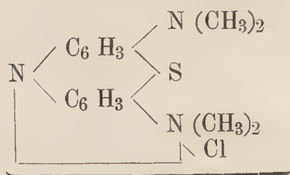
Phenylenblau.



Lauth'sches Violett.



Bindschedler'sches Grün.



Methylenblau.

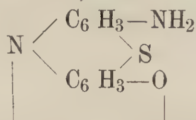
Zur Darstellung des Methylenblaus im Grossen wurden viele Patente ertheilt, von denen jedoch die meisten Umgehungspatente sind und auf zwei Methoden zurückgeführt werden können. Nach der einen, von Caro 1876 entdeckten, wird Dimethylparaphenylendiamin bei Gegenwart der erforderlichen Menge Schwefelwasserstoff oxydirt; nach der Methode von Oehler (1882) wird die bei der Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Nitrosodimethylanilin gebildete Base in stark schwefelsaurer Lösung der Oxydation unterworfen. Als

Oxydationsmittel dient in beiden Fällen Eisenchlorid. Der entstandene Farbstoff wird durch Zusatz von Chlorzink und Kochsalz als Chlorzinkdoppelsalz gefällt und als solches in den Handel gebracht.

Wie die meisten basischen Farbstoffe, färbt das Methylenblau Wolle nur schlecht, fixirt sich jedoch sehr leicht auf Seide und auf gebeizter Baumwolle.

Die den Indophenolen entsprechenden Thioderivate finden keine Anwendung in der Färberei.

Das einfachste derselben, das Thionolin,



entsteht durch Oxydation von Paraamidophenol bei Gegenwart von Schwefelwasserstoff, wird aber auch aus dem Lauth'schen Violett durch Kochen mit Kalilauge erhalten.

Ein Dimethylthionolin oder Methylenviolett entsteht gleichfalls durch Kochen mit Alkalien aus dem Methylenblau.

XII. Capitel.

Azine. — Azoniumbasen. — Darstellungsmethoden der Azine. — Darstellung der Azoniumbasen. — Eurhodine. — Toluylenroth, Neutralroth. — Einfachstes Toluylenroth. — Neutralviolett. — Safranine. — Phenosafranin, seine Constitution und Darstellung. — Methyl- und Aethylsafranine. — Amethyst. — Tolusafranine. — Giroflé. — Safranisol. — Allgemeine Eigenschaften der Safranine. — Magdalaroth· Farbstoffe von Lecco. — Eurhodole. — Mauveïn, Rosolan. — Meldola'sche Farbstoffe. — Gallocyanin. — Liebermann'sche Phenolfarbstoffe. — Diazoresorcin, Diazoresorufin. — Resorcinblau.

Bis vor Kurzem hat man als Safranine eine Reihe basischer, meist rother Farbstoffe definirt, welche alle vier Atome Stickstoff im Molecül enthalten, und die drei Reihen von Salzen bilden, von welchen die zwei- und dreisäurigen schon durch Wasser zersetzt werden, während selbst Alkalien die einsäurigen nur unvollkommen zerlegen.

Heute weiss man Dank den mit grossem Scharfsinn ausgeführten Untersuchungen von Nietzki, Witt und Bernthsen, dass sowohl die Safranine, als auch eine Anzahl von Farbstoffen, welche schon früher wegen ihrer ähnlichen Eigenschaften zu den ersteren gezählt wurden, Derivate einer Reihe schwach basischer Körper sind, die alle die chromophore Gruppe



enthalten, deren beide Paare freier Affinitäten in ihnen durch zwei aromatische Kohlenwasserstoffreste abgesättigt sind.

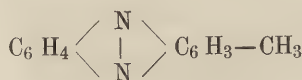
Diese Gruppe von zwei unter einander verbundenen Stickstoffatomen heisst Azingruppe und danach die dieselbe enthaltenden Basen Azine.

Das einfachste Azin, das Phenazin, entsteht, wenn die

freien Affinitäten der Azingruppe durch zwei Phenylenreste abgesättigt werden:



tritt an Stelle der einen Phenylengruppe ein Toluylen- oder Naphtylenrest, so entsteht in dem einen Falle das Toluphenazin oder Methylphenazin, in dem andern das Naphtophenazin.



Toluphenazin.



Naphtophenazin.

Wird die Azingruppe durch zwei Naphtylenreste oder durch einen Naphtylenrest und einen Phenanthrenylenrest zusammengehalten, so entsteht das Naphtazin und das Naphtophenanthrazin u. s. f.



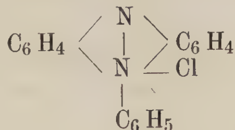
Naphtazin.



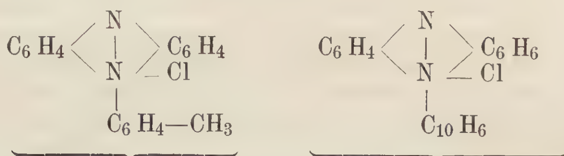
Naphtophenanthrazin.

An die Azingruppe kann sich auch noch ein dritter aromatischer Kohlenwasserstoffrest anlagern, und zwar geschieht dies in der Weise, dass das eine Stickstoffatom seine Valenz ändert und fünfwerthig wird. Gleichzeitig mit dem dritten Kohlenwasserstoffrest lagert sich ein einwerthiges Säureradical an, und so entsteht aus den Azinen eine Reihe Ammoniumbasen, welche man als Azoniumkörper oder Azoniumbasen bezeichnet.

Der einfachste Vertreter dieser Körperklasse ist das Phenyl-phenazoniumchlorid:

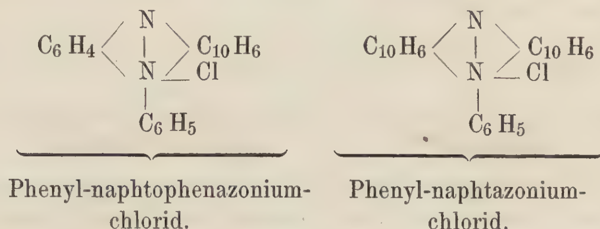


Tritt an die Stelle des Phenylrestes ein Tolyl- oder Naphtylrest, so entsteht das Tolylphenazoniumchlorid und das Naphtyl-phenazoniumchlorid.

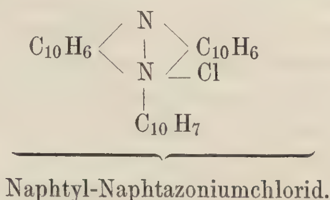


Tolyl-phenazoniumchlorid Naphtyl-phenazoniumchlorid.

Andererseits können im Phenylphenazoniumchlorid auch die Phenylenreste durch andere Kohlenwasserstoffradicale ersetzt werden, so entsteht z. B. das Phenylnaphto-phenazoniumchlorid, das Phenyl-naphtazoniumchlorid und wenn man endlich auch die Phenylgruppe durch Naphtyl in dem letzteren ersetzt, das Naphtyl-naphtazoniumchlorid.



Phenyl-naphtophenazoniumchlorid. Phenyl-naphtazoniumchlorid.



Naphtyl-Naphtazoniumchlorid.

Alle Azine und Azoniumbasen werden Farbstoffe, sobald eine salzbildende Gruppe eintritt. Von den Azinen sind sowohl Hydroxylderivate als auch Amidoderivate bekannt, freilich von den ersteren nur eine verschwindend geringe Zahl, gegenüber den letzteren.

Von den Azoniumbasen kennt man bis jetzt nur Amidoderivate.

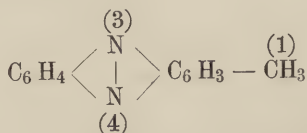
Man bezeichnet nun die Amidoderivate der Azine, als Eurhodine, die Amidoderivate der Azoniumbasen als Safranine; die früher vereinzelt dastehenden Farbstoffe der Toluylenrothgruppe haben sich zu den ersteren gehörig erwiesen, das Magdalaroth und ähnliche Körper gehören den letzteren an.

Vor der Behandlung dieser beiden Farbstoffklassen soll noch der Darstellungsmethoden und der Eigenschaften ihrer Muttersubstanzen, der Azine und Azoniumkörper, gedacht werden.

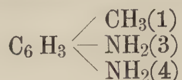
Zur Darstellung der Azine besitzen wir eine Anzahl von Methoden.

Die älteste besteht in der Condensation gleicher Molecüle Orthodioxybenzol und dessen Homologen mit Orthodiaminen.

Das Toluphenazin



ist von Merz aus einem Molecül Brenzcatechin (Orthodioxybenzol) und einem Molecül Ortho-Toluylendiamin

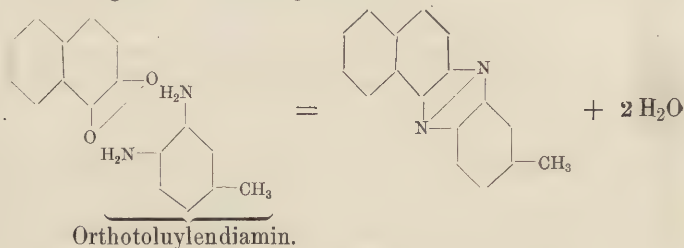


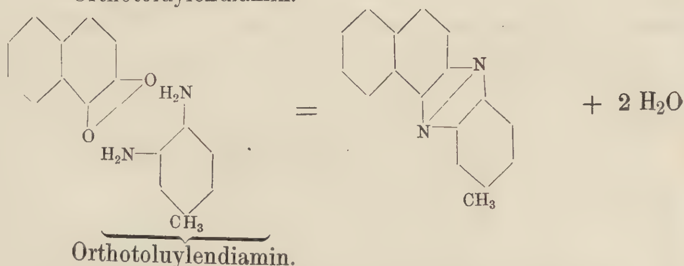
auf diese Weise dargestellt worden und kurz darauf hat Ris das einfachste Azin, das Phenazin, durch Condensation von Brenzcatechin mit Phenylendiamin gewonnen.

Eine zweite Darstellungsweise der Azine ist die Condensation von Orthochinonen und Orthodiketonen mit Orthodiaminen. Diese Reaction ist schon vor verhältnissmässig langer Zeit von Hinsberg entdeckt worden, die richtige

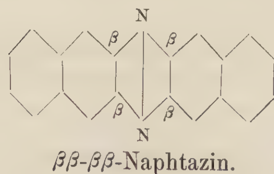
Deutung derselben hat jedoch erst Witt gegeben, als er erkannte, dass die dabei entstehenden Körper, welche Hinsberg Chinoxaline genannt hat, Azine sind.

Lässt man beispielsweise auf ein Molecül Orthotoluylendiamin ein Molecül sogenanntes β-Naphtochinon*) in Eisessig gelöst, einwirken, so erhält man ein Gemisch zweier isomerer Tolunaphtazine (deren Methylpruppe in der Metastellung zur Azingruppe ist), indem die Reaction gleichzeitig nach den beiden folgenden Gleichungen verläuft:

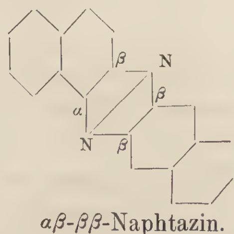




Während nur ein Phenazin möglich ist, giebt es vier isomere Naphtazine, denen die nachstehenden Constitutionsformeln zukommen.

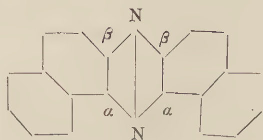


ββ-ββ-Naphtazin.

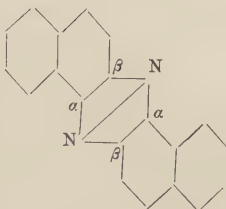


αβ-ββ-Naphtazin.

*) Das β-Naphtochinon entsteht bei der Oxydation des α-Amido-β-Naphtols mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure.



$\alpha\beta$-$\alpha\beta$-Naphtazin.



$\alpha\beta$-$\beta\alpha$-Naphtazin.

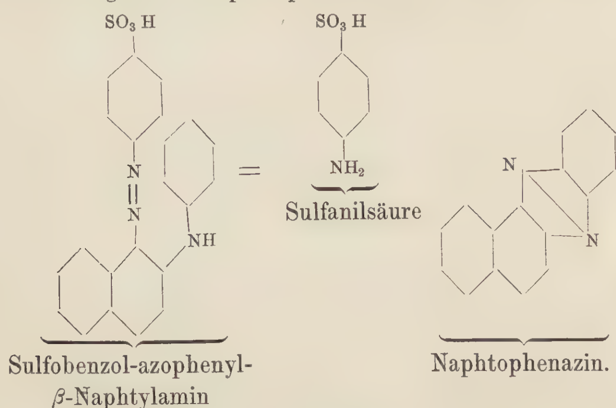
Das $\alpha\beta$-$\beta\alpha$-Naphtazin hat Witt durch Einwirkung von β-Naphtochinon auf Naphtylendiamin erhalten. Dieses Azin ist insofern von Interesse, als es auf verschiedenen anderen Wegen schon vor langer Zeit erhalten worden war. Laurent hat es zuerst durch Destillation von α-Nitronaphtalin mit Aetzkalk erhalten und Naphtase genannt, später erhielt es Dörr durch Destillation von α-Nitronaphtalin mit Zinkstaub und Schichuzky durch Oxydation des α-Naphtylamins mit Bleioxyd. Dörr und später Klobukowski hielten es für das damals noch unbekannte α-Azonaphtalin. Erst Nietzki und Goll machten auf diesen Irrthum aufmerksam, indem es ihnen gelang, das wahre α-Azonaphtalin darzustellen.

Die Methode von Hinsberg bietet uns einen verhältnissmässig bequemen Weg zu einer Reihe von Azinen zu gelangen, allein so gut diese Methode zur Darstellung von complicirteren Azinen z. B. aus Benzil, Phenanthrenchinon etc. geeignet ist, so wenig befriedigende Resultate liefert sie bei einfacheren Azinen.

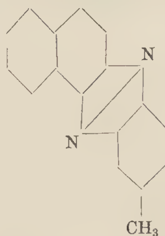
Für die Herstellung dieser hat Witt kürzlich eine äusserst bequeme Methode aufgefunden, die an folgendem Beispiel erörtert werden soll:

Lässt man Diazobenzolsulfosäure auf Phenyl-β-Naphtylamin $C_{10}H_7 - NH - C_6H_5$ einwirken, so erhält man einen rothen Azofarbstoff: Sulfobenzol-azophenyl-β-Naphtylamin. Kocht man diesen mit verdünnten Mineralsäuren, so

wird Sulfanilsäure abgespalten und es entsteht das eine der beiden möglichen Naphtophenazine.



Aehnlich diesem Azofarbstoff verhält sich auch das „Wollschwarz" der Actiengesellschaft für Anilinfabrikation, das durch Einwirkung von Diazoazobenzoldisulfosäure auf p-Tolyl-β-Naphtylamin entsteht (siehe p. 67). Beim Kochen mit verdünnten Säuren wird dieser blauschwarze Farbstoff in Amidoazobenzoldisulfosäure und in das eine (nach der zweiten Gleichung) aus β-Naphtochinon und Orthotoluylendiamin entstehende m-Tolunaphtazin



gespalten.

Ein letzter Weg, um zu Azinen zu gelangen, besteht, wie Witt gefunden hat, in der gemeinsamen Oxydation molecularer Mengen Orthodiamine und gewisser Phenole.

Das andere (nach der ersten Gleichung) aus β-Naphtochinon und Orthotoluylendiamin entstehende Tolunaphtazin

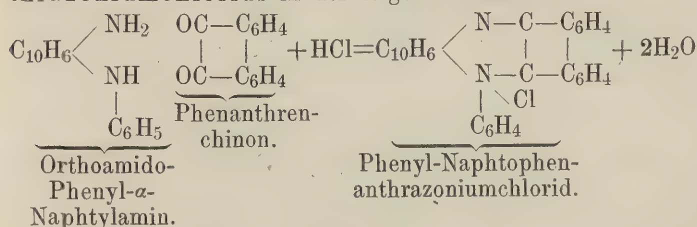
kann auf diese Weise aus β-Naphtochinon und Orthotoluylendiamin dargestellt werden.

Alle Azine sind meist blassgelbe oder blassröthliche Körper, mit schwach basischen Eigenschaften; sie destilliren unzersetzt, sind unlöslich in Wasser, und lösen sich mit lebhaft rother, violetter oder blauer Farbe in concentrirter Schwefelsäure. Versetzt man die Schwefelsäurelösung nach und nach mit Wasser, so geht die Farbe allmählich in rothgelb, orange und gelb über, bis schliesslich das Azin wieder unverändert ausfällt.

So mannigfach die Wege sind, um zu Azinen zu gelangen, so ist bis jetzt nur eine Darstellungsweise der Azoniumbasen bekannt, die auf einer sinnreichen Abänderung der Hinsberg'schen Reaction beruht.

Witt hat nämlich versucht, Orthochinone und Orthodiketone auch auf solche Orthodiamine einwirken zu lassen, deren eine Amidogruppe einen aromatischen Kohlenwasserstoffrest enthält, und hierbei entstehen dann Azoniumbasen.

Die Reaction zwischen Orthoamido-Phenyl-α-Naphtylamin (erhalten durch Nitriren des Phenyl-α-Naphtylamins und Reduciren des gebildeten Nitroproducts) und Phenanthrenchinon*) verläuft unter Bildung eines Phenyl-Naphto-Phenanthrazoniumchlorids in der folgenden Weise:



Das so entstehende Azoniumchlorid bildet braune dichroitische, glänzende Krystalle, aus denen die freie Base leicht abgeschieden werden kann.

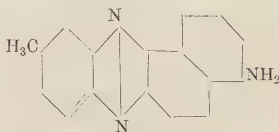
*) Das Phenanthrenchinon entsteht durch Oxydation des Phenanthrens mittelst Chromsäure in eisessigsaurer Lösung.

Eurhodine.

Den Namen „Eurhodine" hat Witt ursprünglich einer Reihe von Farbstoffen beigelegt, die entstehen, wenn salzsaures α-Naphtylamin der Einwirkung beliebiger Orthoamidoazokörper unterworfen wird.*) Seitdem sich nun gezeigt hat, dass diese Farbstoffe Amidoderivate verschiedener Azine sind, ist für dieselben die Bezeichnung Eurhodine, auch wenn sie auf eine andere als die hier angegebene Weise erhalten wurden, allgemein geworden.

Als Prototyp der Eurhodine ist der aus Orthoamidoazotoluol und salzsaurem α-Naphtylamin entstehende Körper anzusehen. Die Darstellung dieses einfachsten Eurhodins geschieht am besten in der Weise, dass man das Gemisch aus gleichen Molecülen Amidoazotoluol und α-Naphtylaminchlorhydrat in Phenol gelöst, so lange auf 130° erhitzt, bis die smaragdgrüne Farbe des Amidoazokörpers verschwunden, und dafür die scharlachrothe des Eurhodins erschienen ist. Setzt man zur Reactionsmasse Toluol, so wird das Eurhodinchlorhydrat gefällt, welches man aus mit Salzsäure angesäuertem Wasser umkrystallisirt.

Das so erhaltene Eurhodin hat die Zusammensetzung



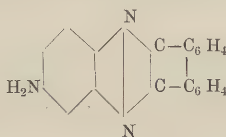
und ist sonach ein Amido-Methylphenonaphtazin oder Amido-Tolunaphtazin.

Aber auch die Hinsberg'sche Reaction kann zur Darstellung von Eurhodinen angewandt werden, wenn man an Stelle der Orthodiamine Amidoproducte derselben, also

*) Wendet man statt der Orthoamidoazokörper, die Paraverbindungen an, so erhält man Induline.

Triamine, Tetramine etc., in denen sich also zwei Amidogruppen in der Orthostellung befinden, der Einwirkung von Chinonen und Ketonen unterwirft.

So hat Witt aus dem durch Reduction des Chrysoïdins (siehe p. 54) entstehende Triamidobenzol mit Phenanthrenchinon ein Monoamido-Pheno-Phenanthrazin erhalten, dem die nachstehende Formel zukommt:

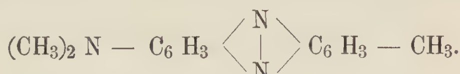


Von den Eurhodinen mit einer Amidogruppe hat bisher keines technische Anwendung gefunden, dieselben sind jedoch deshalb von hohem Interesse, als mit Bestimmtheit angenommen werden darf, dass erst durch ihre Entdeckung die Constitution des Toluylenroths, der Safranine und des Magdalaroths aufgeklärt wurde, oder doch die Anregung zu den seither von so verschiedenen Seiten unternommenen Untersuchungen und Speculationen über diese Farbstoffklassen gegeben wurde.

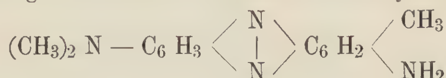
Die Eurhodine, welche zwei Amidogruppen enthalten, wurden schon, bevor noch ihre Constitution erkannt worden war, unter der Bezeichnung Farbstoffe der Toluylenrothgruppe zusammengefasst und zu den Safraninen gezählt.

Erhitzt man eine wässerige, angesäuerte Lösung des Toluylenblaus zum Kochen, so wird die blaue Lösung roth; es wird ein Theil des Farbstoffes zu einem neuen rothgefärbten oxydirt, indem gleichzeitig ein anderer Theil in die farblose Leukoverbindung übergeführt wird. Der neue Farbstoff ist das von Witt zuerst dargestellte Toluylenroth; es besitzt alle Eigenschaften eines Azinderivates. Die einsäurigen Salze sind rosenroth, die zweisäurigen blau und die dreisäurigen grün gefärbt, die beiden letzteren sind nur bei Gegenwart concentrirter Säuren beständig; die Base bildet orangerothe Nadeln.

Behandelt man das Toluylenroth mit salpetriger Säure so gelingt es nur eine Amidogruppe zu diazotiren und durch Wasserstoff zu ersetzen; es entsteht ein Körper von der Formel $C_{15} H_{15} N_3$, welcher granatrothe, grünglänzende Nadeln bildet, die sich in verdünnten Säuren mit violetter, in concentrirter Schwefelsäure mit rothbrauner Farbe lösen. Der so entstehende Körper ist ein Eurhodin, das nur eine Amidogruppe enthält und zwar ein Dimethylamidophenazin



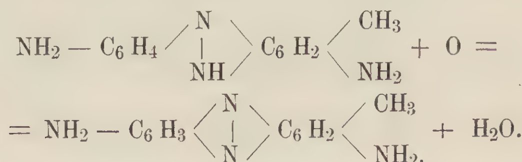
Demzufolge ist dann die Formel des Toluylenroths



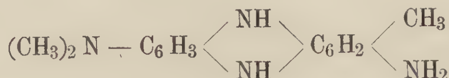
es ist ein Dimethyl-diamido-toluphenazin, die Muttersubstanz desselben sonach ein Toluphenazin.

Wie das Toluylenblau verhalten sich alle andern Indamine mit freien Amidogruppen; so entsteht beim Kochen des aus Paraphenylendiamin und Metatoluylendiamin erhaltenen „einfachsten Toluylenblaus“ gleichfalls ein dem Toluylenroth in jeder Beziehung sehr ähnlicher Farbstoff, von dem es sich nur durch einen Mindergehalt von zwei CH_2-gruppen unterscheidet.

Dieses einfachste Toluylenroth, dessen empirische Formel $C_{13} H_{14} N_4 \cdot HCl$ ist, enthält zwei freie Amidogruppen; behandelt man mit salpetriger Säure, so werden beide diazotirt, beim darauf folgenden Kochen mit Alkohol durch Wasserstoff ersetzt, und es entsteht dasselbe Methylphenazin, das Ris aus Brenzcatechin und Orthotoluylendiamin erhielt; die Bildung dieses einfachsten Toluylenroths erfolgt daher aus dem einfachsten Toluylenblau nach folgender Gleichung



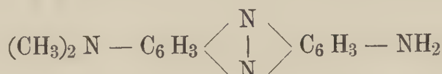
Behandelt man das Toluylenroth mit Reductionsmitteln, so entsteht unter Aufnahme von zwei Atomen Wasserstoff das farblose Leukotoluylenroth, von der Formel:



Die Reindarstellung des Toluylenroths ist nicht einfach, deshalb kam früher das beim Kochen einer angesäuerten Toluylenblaulösung, beziehungsweise bei der Oxydation gleicher Molecüle Dimethylparaphenylendiamin und Metatoluylendiamin entstehende Gemisch von Toluylenroth und Leuko-Toluylenblau als solches und zwar unter der Bezeichnung Neutralroth in verschiedenen Marken in den Handel.

Der heute unter dieser Bezeichnung von der Firma Leop. Cassella & Co. auf den Markt gebrachte Farbstoff ist fast reines Toluylenroth.

Ein Dimethyl-diamidophenazin wird durch Oxydation gleicher Molecüle Metaphenylendiamin und Dimethylparaphenylendiamin und Kochen der angesäuerten Lösung des intermediär gebildeten Indamins erhalten. Der so gebildete Farbstoff, dem die Formel

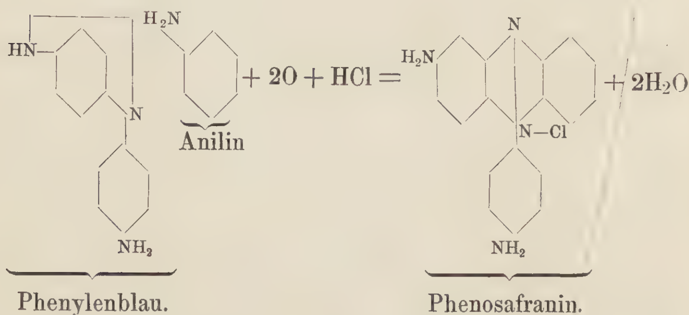


zukommt, findet als Neutralviolett Anwendung in der Färberei.

Safranine.

Wie durch Oxydation der Indamine mit freien Amidogruppen Eurhodine entstehen, so bilden sich stets durch Oxydation von Indaminen, gleichviel ob die Amidogruppen der-

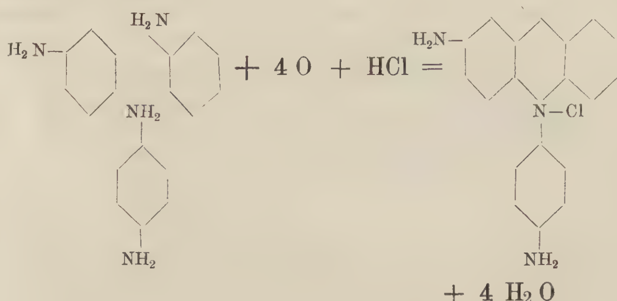
selben frei oder substituirt sind, bei Anwesenheit von primären Monaminen, Safranine; so erhält man beispielsweise aus gleichen Molecülen Phenylenblau und Anilin, das einfachste Safranin, das Phenosafranin, welches seiner Constitution nach ein Paraamidophenyl-para-amido-phenazoniumchlorid ist.



Die Vereinigung der Indamine mit primären Monaminen findet auch schon einfach beim Erhitzen beider in wässeriger Lösung ohne Anwendung eines Oxydationsmittels statt, ähnlich wie bei der Entstehung des Toluylenroths erfolgt dann die Oxydation auf Kosten eines Theils des Indamins, welches dabei zur Leukoverbindung in dem angeführten Falle zu Para-diamidodiphenylamin reducirt wird.

Statt zuerst ein Molecül eines Paradiamins und ein Molecül eines Monamins gleichzeitig zu oxydiren, wie dies ja zur Bildung der Indamine erforderlich ist, und dann erst die letzteren wieder mit einem Molecül eines primären Monamins zusammen der Oxydation zu unterwerfen, stellt man die Safranine einfacher direct durch Oxydation von einem Molecül eines Paradiamins und zwei Molecülen eines oder zweier verschiedener Monamine dar; so entsteht das Phenosafranin durch Oxydation von einem Molecüle Paraphenylendiamin und zwei Molecülen Anilin. Die Reaction erfolgt in der Weise, dass zunächst das Paraphenylendiamin mit einem Molecül Anilin zu Diamidodiphenylamin zusammentritt, welches zu Phenylen-

blau oxydirt wird und auf das nun erst das zweite Anilin-Molecül einwirkt.



$+ 4\ H_2O$

Aus der vorstehenden Gleichung ergeben sich auch die Bedingungen, unter welchen überhaupt Safraninbildung stattfinden kann.

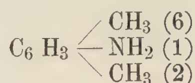
Es muss ein Molecül des angewandten Monamins die Parastellung zur Amidogruppe unbesetzt haben, um ein Eingreifen der einen Amidogruppe des Diamins zu gestatten.

Dies hat sich in Wirklichkeit auch bestätigt; Witt hat nämlich nachgewiesen, dass aus einem Molecül Paraphenylendiamin und zwei Molecülen Anilin oder zwei Molecülen Orthotoluidin, oder einem Molecül Anilin und einem Molecül Paratoluidin, oder endlich einem Molecül Orthotoluidin und einem Molecül Paratoluidin stets Safranine gebildet werden, dass aber kein Safranin entsteht, wenn man ein Molecül Paraphenylendiamin mit zwei Molecülen Paratoluidin oxydirt.

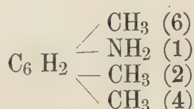
Eine zweite Bedingung zum Entstehen von Safraninen ist die, dass in dem angewandten Paradiamin eine Amidogruppe frei (nicht substituirt) ist; das Tetramethylparaphenylendiamin, das Tetraäthylparaphenylendiamin u. s. f. können aus diesem Grunde kein Safranin bilden.

Endlich ist es nothwendig zum Entstehen von Safranin, dass in dem zweiten Molecül des angewandten Monamins eine der beiden, der Amidogruppe benachbarten Stellen (wenn man die Amidogruppe mit 1 bezeichnet, die Stelle 2 oder 6) unbesetzt ist, da auch hier die eine Amidogruppe des Diamins

muss eingreifen können; auch diese Thatsache ist, und zwar erst kürzlich von Nietzki, bewiesen worden, indem er die sechs isomeren (grösstentheils von Nölting zuerst isolirten) Xylidine, ferner das feste Cumidin, das Isocumidin und das Mesidin gleichzeitig mit Paradiamidodiphenylamin oxydirte und thatsächlich aus denjenigen dieser Amine, in welchen beide Orthostellungen zur Amidogruppe besetzt waren, nämlich aus dem Xylidin von der Formel



und dem Mesidin



kein Safranin erhielt. Allerdings haben auch einige der Xylidine, die der Theorie nach Safranine hätten liefern müssen, keine solchen ergeben.

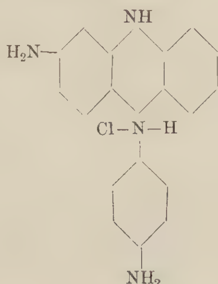
Das Phenosafranin (Chlorid) bildet grünglänzende Nadeln, welche in Wasser und in Alkohol mit schön rother Farbe löslich sind; die alkoholische Lösung zeigt schön gelbrothe Fluorescenz, die auch beim Färben auf Seide etwas hervortritt. Aus der wässerigen Lösung wird das Safranin durch Salpetersäure oder Kochsalz ausgefällt.

Die zweisäurigen Salze sind blau gefärbt. Die freie Base, die nur schwierig aus dem Ammoniumchlorid abgeschieden werden kann, ist roth.

Das Phenosafranin enthält zwei freie Amidogruppen, von denen durch Behandlung mit salpetriger Säure nur die eine, die andere nur schwierig oder vielleicht gar nicht diazotirt und dann durch Wasserstoff ersetzt werden kann. Diesem Umstande ist es auch zuzuschreiben, dass die Muttersubstanz der Safranine das Phenyl-phenazoniumchlorid noch nicht mit Sicherheit bekannt ist.

Bei der Behandlung mit Reductionsmitteln nimmt das Phenosafranin zwei Wasserstoffatome auf, gleichzeitig wird die Bindung der beiden Stickstoffatome der Azingruppe gelöst

und es entsteht das Leukophenosafranin, welches in saurer Lösung ziemlich beständig, bei Gegenwart von Alkalien an der Luft fast momentan wieder zu Phenosafranin oxydirt wird; es besitzt nachstehende Formel;

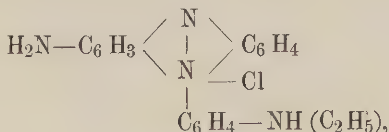


Das erste Phenosafranin wurde von Witt dargestellt und von der Firma Williams, Thomas und Dower auf der Pariser Weltausstellung 1878 ausgestellt; heute findet es in der Technik, da die Ausbeuten bei der Darstellung zu unbefriedigende sind, kaum mehr Anwendung.

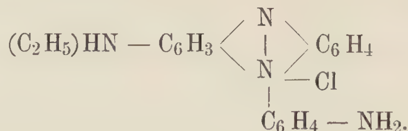
Von den Wasserstoffatomen der beiden im Phenosafranin enthaltenen Amidogruppen können zwei durch Säurereste (z. B. die Acetylgruppe), alle vier aber durch Alkoholradicale ersetzt werden.

Führt man in das Phenosafranin nur einen Alkylrest, beispielsweise die Aethylgruppe ein, so kann dieselbe, wie ein Blick auf die Formel des Safranins lehrt, entweder in die Amidogruppe des Phenylrestes, oder in die des Azinkernes eintreten, demzufolge müssen zwei isomere Monoäthylphenosafranine möglich sein.

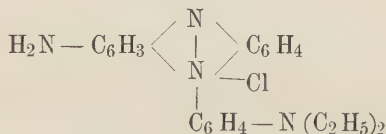
In der That wurden auch zwei erhalten, und zwar das eine durch Oxydation von einem Molecül Monoäthylparaphenylendiamin mit zwei Molecülen Anilin, es besitzt die Formel:



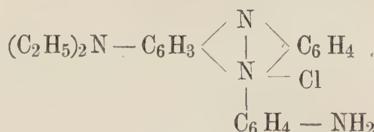
das andere durch Oxydation von einem Molecül Paraphenylendiamin, einem Molecül Monoäthylanilin und einem Molecül Anilin; seine Formel ist



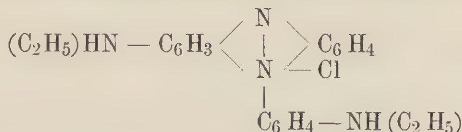
Auf gleiche Weise werden zwei Diäthylphenosafranine erhalten, je nach dem man ein Mal Dimethylparaphenylendiamin und Anilin, und das andere Mal Paraphenylendiamin, Diäthylanilin und Anilin oxydirt. Ein drittes Diäthylphenosafranin, das dieselbe empirische Zusammensetzung wie diese beiden hat, entsteht durch Oxydation molecularer Mengen von Monoäthylparaphenylendiamin, Monoäthylanilin und Anilin.



Diäthylparaamidophenyl-paraamidophenazoniumchlorid, aus Diäthylparaphenylendiamin und Anilin.

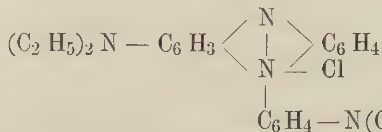


Paraamidophenyl-diäthyl-paraamidophenazoniumchlorid, aus Paraphenylendiamin, Diäthylanilin und Anilin.



Monoäthylparaamidophenyl-monoäthylparaamidophenazoniumchlorid, aus Monoäthylparaphenylendiamin, Monoäthylanilin und Anilin.

Oxydirt man ein Molecül Diäthylparaphenylendiamin, ein Molecül Diäthylanilin und ein Molecül Anilin, so erhält man ein Tetraäthylphenosafranin



von welchem wieder nur eine Modification möglich ist.

Die isomeren Diäthyl-, beziehungsweise Dimethylphenosafranine unterscheiden sich sowohl durch ihre Krystallform und ihre verschiedene Löslichkeit, als auch durch die verschiedene Nuance der damit erzeugten Färbungen von einander.

Das Tetraäthylphenosafranin ist ein violetter Farbstoff, der auf Seide prachtvollen Dichroismus erzeugt; einige Zeit als „Amethyst" in Verwendung, ist er heute, wegen seiner grossen Lichtunechtheit vollständig verlassen. Von den übrigen methylirten und äthylirten Safraninen kommt als Giroflé das Einwirkungsproduct von Nitrosodimethylanilin auf salzsaures Meta-Xylidin in den Handel, findet aber nur sehr beschränkte Anwendung.

Das heute meist gebrauchte Safranin wird gewöhnlich durch Oxydation von einem Molecül Para-Toluylendiamin, einem Molecül Orthotoluidin und einem Molecül Anilin dargestellt. Das hierzu nöthige Basengemisch stellt man aus dem „Anilin für Safranin", welches nur aus Anilin und Orthotoluidin besteht, in der Weise dar, dass man dasselbe mit Natriumnitrit und Salzsäure behandelt und das entstehende Gemenge von Amidoazotoluol, Orthotoluidin und Anilin mit Zinkstaub, Eisen und Salzsäure versetzt; das Amidoazotoluol wird dabei in Orthotoluidin und Paratoluylendiamin gespalten.

Kocht man nun das Gemenge von Toluylendiamin, Anilin und Toluidin in verdünnter neutraler Lösung mit Kaliumbichromat, so entstehen zunächst Indamine, die aber durch die überschüssig vorhandenen Monamine im weiteren Verlauf des Processes in Safranine umgewandelt werden. Gleichzeitig

entstehende violette Farbstoffe können in Folge der Unlöslichkeit ihrer freien Basen in Wasser aus der Reactionsmasse mittelst Soda oder Kreide gefällt werden, während das Safranin, beziehungsweise dessen Base, in Lösung bleibt und aus dem Filtrate ausgesalzen wird.

Das so erhaltene Safranin besteht aus einem Gemenge zweier isomerer Tolusafranine (in einem Benzolkern methylirter Safranine). Unter der Bezeichnung „Safranisol" kommen Oxydationsproducte aus einem Molecül Paraphenylendiamin und zwei Molecülen Orthoanisidin in den Handel. Gelbstichige sehr reine Nuance und stärkere Fluorescenz damit gefärbter Seide zeichnen sie vor den gewöhnlichen Safraninen aus.

Alle angeführten Safraninfarbstoffe zeigen in chemischer Beziehung das gleiche oder doch ein sehr ähnliches Verhalten wie das Phenosafranin. Die mehr oder minder gelbstichige Nüance, die bedeutendere oder geringere Fluorescenz bilden ausser der Zusammensetzung fast die einzigen Unterscheidungsmerkmale. Besonders charakteristisch ist für alle Safranine die Schwerlöslichkeit ihrer Nitrate; dieselben sind bedeutend weniger löslich, als die sonst gewöhnlich am schwerlöslichsten Sulfate.*)

Die Safranine finden hauptsächlich in der Baumwollenfärberei, weniger in der Seidenfärberei Verwendung, und werden meist combinirt mit gelben Farbstoffen aufgefärbt.

In den Benzidinazofarbstoffen ist ihnen eine gefährliche Concurrenz erwachsen.

Ausser den angeführten Safraninen, die sich alle vom Phenyl-Phenazoniumchlorid und dessen Homologen ableiten, sind nur wenige von anderen Azoniumbasen sich ableitende Amidoderivate bekannt, trotzdem die Zahl der theoretischen Möglichkeiten keine geringe ist.

Von den zahlreichen der Theorie nach möglichen Di-

---

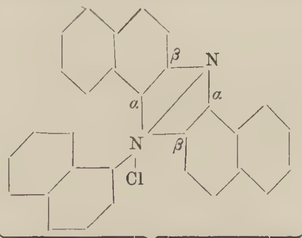
*) Diese auffallende Eigenschaft der Schwerlöslichkeit der Nitrate zeigt nur noch ein zweiter, und zwar zu den Chinolinfarbstoffen gehöriger Farbstoff, das Chrysanilin.

amido-Naphtyl-Naphtazoniumchloriden ist bisher nur eines, das Magdalaroth oder Naphtalinrosa, bekannt.

Das Magdalaroth wird durch Erhitzen von α-Amidoazonaphtalin und essigsaurem α-Naphtylamin erhalten. Die Ausbeute an Farbstoff ist bei dieser Methode eine sehr schlechte, die Hauptmasse des Reactionsproductes sind violette und blaugraue Farbstoffe der Indulinreihe, welche ja auch beim Erhitzen entsprechender Benzolderivate, wie Anilin und Amidoazotoluol vorzugsweise entstehen. Diesem letzteren Umstande ist es auch zuzuschreiben, dass das Magdalaroth allgemein zu den Indulinen gerechnet wurde, erst Nietzki hat auf seine Safraninnatur aufmerksam gemacht und Julius nachgewiesen, dass im Gegensatz zu der Annahme von Hofmann vier Atome Stickstoff in ihm enthalten sind. Das Magdalaroth (Chlorhydrat) bildet, wie es im Handel kommt, ein glanzloses dunkles Pulver, das meist mit sehr viel Zucker versetzt ist.

In reinem Zustand bildet es grünglänzende grosse Nadeln, welche sich in Wasser schwer, in Alkohol leicht lösen. Die blaurothe alkoholische Lösung zeigt prachtvoll zinnoberrothe Fluorescenz, die auch auf den mit Magdalaroth gefärbten Fasern, besonders Seide, und vorzüglich, wenn nur lichte Töne aufgefärbt wurden, hervortritt.

Die Constitution des Magdalaroths ist noch nicht ermittelt, wahrscheinlich liegt ihm das sich vom αβ-βα-Naphtazin (Laurent's Naphtase) ableitende Naphtylnaphtozoniumchlorid von der folgenden Formel zu Grunde, aus dem es dann durch Ersatz zweier Wasserstoffatome durch zwei Amidogruppen entsteht.



Naphtyl-Naphtazoniumchlorid.

Das Magdalaroth findet heute ausschliesslich in der Seidenfärberei und da nur für helle rosa Töne sehr beschränkte Anwendung; sein Preis (500 Mark pro Kilogramm) ist ein ausnehmend hoher.

Einen Körper, der sich von einem Naphtyl-Tolunaphtazoniumchlorid ableitet, hat vor längerer Zeit Lecco auf ähnliche Weise wie das Magdalaroth durch Erhitzen von Amidoazonaphtalin und salzsaurem Para-Toluidin gewonnen. Praktische Anwendung hat dieser Farbstoff, dessen alkoholische Lösung gleich dem Magdalaroth prächtigen Dichroismus zeigt, nicht gefunden.

Von sauren Azinfarbstoffen, d. h. solchen, die neben ihrem immer erhalten bleibenden basischen Charakter auch saure Eigenschaften zeigen, sind nur die den Eurhodinen entsprechenden Eurhodole bekannt. Dieselben können entweder in der Weise erhalten werden, dass man die Sulfosäuren von Azinen herstellt und diese mit Alkalien schmilzt, oder dass man sie aus den entsprechenden Eurhodinen durch Erhitzen mit Mineralsäuren gewinnt, wobei die Amidogruppe unter Abspaltung von Ammoniak durch die Hydroxylgruppe ersetzt wird.

Das einfachste Eurhodol von der Formel:

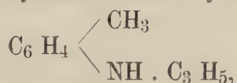


hat Witt auf die letztere Weise aus dem Amidotolunaphtazin (siehe p. 196) dargestellt; es löst sich sowohl in Alkalien, als auch in Schwefelsäure.

Der entsprechende Aethyläther dieses Eurhodols wird erhalten, wenn man das Amidotolunaphtazin mit Aethylnitrit behandelt.

Ausser den angeführten Farbstoffen giebt es noch einige, die nach ihren Eigenschaften grössere oder geringere Aehnlichkeit mit den Azinfarbstoffen zeigen, von denen es heute aber noch dahingestellt bleiben muss, ob sie den letzteren zuzuzählen sind oder eine eigene Farbstoffklasse für sich bilden.

Hierzu gehört zunächst der erste technisch dargestellte Anilinfarbstoff, das Mauveïn $C_{27} H_{24} N_4 . HCl$, welches 1856 von Perkin durch Oxydation von Allyltoluidin



in dem Bestreben, auf synthetischem Wege Chinin (!) darzustellen, erhalten wurde.

Das Mauveïn wird durch Oxydation von toluidinhaltigem Anilin mit Schwefelsäure und Kaliumbichromat dargestellt. Die freie Base ist ein schwarzes Krystallpulver, das sich in Alkohol mit blauvioletter Farbe löst und mit Säuren drei Reihen von Salzen bildet, die analog den Salzen der Safranine gefärbt sind und sich chemisch gleich diesen verhalten.

Gleich dem Safranin ist auch das Mauveïn eine starke Base, dagegen zeigt seine alkoholische Lösung nicht die sonst den Safraninen eigenthümliche Fluorescenz. Unterwirft man das Mauveïn der Oxydation, so erhält man Safranin.

Das Mauveïn, das auch unter dem Namen Rosolan meist als Sulfat in den Handel kommt, findet nur mehr geringe Anwendung zum Bläuen der gebleichten Seide und zum Druck der englischen Briefmarken.

Neben dem Mauveïn findet sich in dem Handelsproduct noch ein demselben ähnlicher Körper von der Formel $C_{24} H_{20} N_4$, welchen Perkin, Pseudomauveïn nennt.

Eine Reihe basischer, blauer bis violetter Farbstoffe, welche nach ihrem Entdecker gewöhnlich Meldola'sche Farbstoffe genannt werden, entstehen, wenn man salzsaures Nitrosodimethylanilin mit Phenolen in Eisessiglösung auf 110^0 erhitzt.

Dem Farbstoff aus β-Naphtol kommt die Formel $C_{18}H_{16}N_2O$ zu.

Die Constitution dieser Farbstoffe ist nicht bekannt; praktische Anwendung haben sie bis jetzt nicht gefunden.

Zu den Farbstoffen von Meldola gehört offenbar ein blauvioletter Farbstoff, den Horace Köchlin entdeckt hat, und der als Gallocyanin oder Violet solide D. H. in Form einer Paste von der Firma Durand und Huguenin

in den Handel gebracht, vielfach in der Druckerei Anwendung findet.

Zur Darstellung desselben verfährt man in der Weise, dass man zwei Theile Tannin und einen Theil salzsaures Nitrosodimethylanilin in zehn Theilen Wasser löst und so lange erwärmt, bis die dunkelblaue Lösung nicht mehr an Farbintensität zunimmt. Man giesst hierauf in viel Wasser ein und fällt den Farbstoff durch Kochsalz. Die Bildung des Gallocyanins kann auch in alkoholischer oder Eisessiglösung vorgenommen werden; in letzterem Falle muss vor dem Aussalzen neutralisirt werden.

Aehnliche Farbstoffe wie das Gallocyanin erhält man auch aus Chinagerbsäure, Catechugerbsäure, Moringerbsäure, Catechusäure, ferner aus Gallussäure und einer Reihe anderer Oxysäuren.

Das Gallocyanin löst sich schwierig in Wasser, leicht in Alkali mit blauvioletter Farbe; durch verdünnte Mineralsäuren wird die Lösung roth gefärbt; mit Natriumbisulfit entsteht eine leicht lösliche Doppelverbindung.

Mit Thonerde- oder Zinnbeizen liefert das Gallocyanin violette Nüancen; am häufigsten wird jedoch das Gallocyanin als Chromoxydlack angewandt.

Löst man Phenole in concentrirter Schwefelsäure und lässt auf die Lösung bei 40⁰—50⁰ salpetrige Säure einwirken, so erhält man violette oder blaue Farbstoffe mit sauren Eigenschaften, deren Lösungen in Alkalien meist schöne Fluorescenz zeigen. Vielleicht sind diese Farbstoffe, die man allgemein als Liebermann'sche Phenolfarbstoffe bezeichnet, den Indophenolen zuzuzählen.

Lässt man salpetrige Säure auf eine ätherische Resorcinlösung einwirken, so erhält man in dunkelrothen, grünglänzenden Krystallen, die sich in Alkalien mit violetter Farbe lösen, einen Farbstoff, welchen sein Entdecker Weselsky, Diazoresorcin genannt hat, der jedoch kein Diazokörper ist.

Erhitzt man das sogenannte Diazoresorcin mit concentrirter Schwefelsäure, so erhält man das Weselsky'sche

Diazoresorufin, einen Farbstoff, dessen blaurothe Lösung in Alkalien die prachtvollste zinnoberrothe Fluorescenz zeigt.

Das Diazoresorufin entsteht auch durch Einwirkung von Nitro- und Nitroso-Resorcin, sowie von Nitrobenzol auf Resorcin.

Löst man Diazoresorufin in Kaliumcarbonat und fügt Brom hinzu, so fällt beim Zersetzen mit Salzsäure ein dunkelgefärbter Niederschlag aus, der in das Natriumsalz übergeführt sehr kleine grünschillernde Nädelchen bildet, welche in Form einer zehnprocentigen Paste unter der Bezeichnung „Bleu fluorescente“ oder „fluorescirendes Blau“ vom Verein für chemische Industrie vorm. Bindschedler, Busch & Co. in den Handel gebracht wurden.

Der Farbstoff, der ein Hexabromproduct des Diazoresorufins ist, erzeugt auf Wolle und Seide blaue Färbungen, welche sich durch eine wundervolle rothe Fluorescenz auszeichnen.

Erhitzt man Resorcin mit Natriumnitrit auf 130^{0}, so entweicht Ammoniak und es entsteht, wie Benedikt und Julius gefunden haben, ein tief blauer Farbstoff, der in Wasser und in Alkohol leicht löslich ist, die alkoholische Lösung zeigt intensiv grüne Fluorescenz. Durch Säuren wird der Farbstoff sofort roth gefärbt; er findet unter dem Phantasienamen „Lackmoïd“ vielfach Anwendung als Indicator.

XIII. Capitel.

Induline und Nigrosine. — Azodiphenylblau. — Indulinbildung aus Phenylamidoazobenzolsulfosäure. — Azophenin. — Indulin B, Indulin 3 B, Indulin 6 B. — Acetinblau. — Nigrosin.

Als Induline und Nigrosine bezeichnet man eine Reihe blauer, blauschwarzer bis grauer Farbstoffe, die auf die mannigfaltigste Weise durch Einwirkung verschiedener Azo-, Amidoazo- und Oxyazo-Verbindungen und gewisser aromatischer Nitrokörper einerseits, auf verschiedene aromatische Amine andererseits entstehen.

Der einfachste Repräsentant dieser Farbstoffklasse ist das Indulin, Indulin B oder Bleu Coupier, dessen wesentlicher Bestandtheil das Chlorhydrat einer Base von der Formel $C_{18}H_{15}N_3$ ist.

Das Auftreten dieses Farbstoffes wurde zuerst von Caro und Dale, später von Martius und Griess beim Erhitzen von Amidoazobenzol (siehe p. 52) mit Anilinsalzen beobachtet.

Hofmann und Geyger studirten die Reaction näher und nahmen an, dass ein Molecül Amidoazobenzol und ein Molecül Anilin sich unter Austritt von einem Molecül Ammoniak vereinigen;



$$C_{12}H_{11}N_3 + C_6H_5NH_2 = C_{18}H_{15}N_3 + NH_3$$

sie nannten den entstehenden Farbstoff Azodiphenylblau.

Der gleiche, oder ein ähnlicher Farbstoff wurde von Städeler und später Coupier auch durch Erhitzen von Anilinchlorhydrat und Azobenzol erhalten, van Dechend und Wichelhaus stellten ihn durch Erhitzen von Nitrobenzol und salzsaurem Anilin dar.

Bei allen diesen Bildungsweisen entsteht jedoch das Indulin offenbar erst als Product einer secundären Reaction, wie dies das Auftreten von Ammoniak beweist, und sind dieselben daher wenig geeignet, Aufschluss über Entstehung und Constitution des Farbstoffes zu geben.

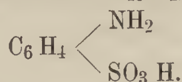
Anders ist es mit einer von Witt aufgefundenen Bildungsweise des Indulins aus der Phenylamidazobenzolsulfosäure:



$$HSO_3 - C_6H_4 - N = N - C_6H_4 - NH - C_6H_5$$

(deren Natriumsalz als Tropäolin OO in den Handel kommt).

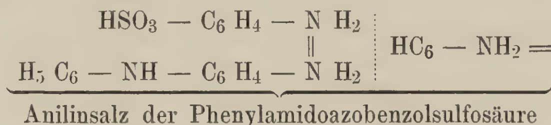
Erhitzt man das Anilinsalz derselben mit überschüssigem Anilin, so wird die in der Phenylamidoazobenzolsulfosäure enthaltene Azogruppe unter gleichzeitiger Reduction derselben gesprengt, und es entsteht Indulin $C_{18}H_{15}N_3$ und Sulfanilsäure



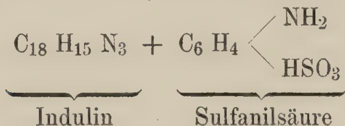
$$C_6H_4 \begin{cases} NH_2 \\ SO_3H. \end{cases}$$

Der hierzu nöthige Wasserstoff ist offenbar dem vorhandenen Anilin entnommen worden, das sich mit dem aus dem Azokörper gebildeten Amidodiphenylamin zu Indulin vereinigt hat.

Die Reaction könnte somit nach der folgenden Gleichung vor sich gehen:



$$\underbrace{\begin{array}{r} HSO_3 - C_6H_4 - N\ H_2 \\ \| \quad \\ H_5C_6 - NH - C_6H_4 - N\ H_2 \end{array} \Bigg\vdots\ HC_6 - NH_2}_{\text{Anilinsalz der Phenylamidoazobenzolsulfosäure}} =$$



$$\underbrace{C_{18}H_{15}N_3}_{\text{Indulin}} + \underbrace{C_6H_4 \begin{cases} NH_2 \\ HSO_3 \end{cases}}_{\text{Sulfanilsäure}}$$

Aus dieser interessanten Bildungsweise, deren hier aufgeführter Mechanismus allerdings mit Sicherheit nicht festgestellt ist, ergiebt sich ein Zusammenhang der Induline mit den Indaminen und Safraninen, ähnlich diesen entstehen wahrscheinlich auch die Induline durch gleichzeitige Oxydation eines Paradiamins und Monamins, in welcher Weise die Ver-

kettung der einzelnen Molecüle stattfindet, konnte allerdings bisher noch nicht festgestellt werden.

Zur Darstellung der Induline im Grossen wird entweder nach Coupier ein Gemenge von Nitrobenzol, Anilin, Salzsäure und Eisenfeilspähnen auf 160—200.^{0} erhitzt oder die Darstellungsweise durch Erhitzen von Amidoazobenzol und Anilinchlorhydrat angewandt, oder endlich die Darstellung nach Caro durch Erhitzen von Azobenzol und Anilinchlorhydrat vorgenommen.

Von diesen Darstellungsweisen ist nur die aus Amidoazobenzol und Anilinchlorhydrat von Witt und Thomas eingehender studirt worden:

Das nothwendige Amidoazobenzol wird durch moleculare Umlagerung des Diazoamidobenzols bei Gegenwart von Anilin und salzsaurem Anilin dargestellt. Man lässt ein Gemisch aus zwei Theilen Diazoamidobenzol, einem Theil Anilinchlorhydrat und vier Theilen Anilin entweder 24 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur stehen oder erhitzt einige Stunden auf etwa 40^0 C. Das auf diese Weise gebildete Amidoazobenzol wird vom überschüssigen Anilin und Anilinsalz nicht getrennt, sondern mit denselben gleich weiter verarbeitet. Erhitzt man zunächst nur bis auf etwa 100^0, so scheidet sich ein Körper von der Formel $C_{36} H_{29} N_5$ aus, der identisch ist mit einem Körper, welcher bei der Einwirkung von Amidoazobenzol auf Diphenylamin entsteht, und der schon früher durch Einwirkung von Anilin auf Nitrosophenol erhalten und Azophenin genannt wurde.

Steigert man die Temperatur der Schmelze auf 130^0, so fällt beim Erkalten derselben das Indulin 3B, das Chlorhydrat einer Base $C_{30} H_{23} N_5$ aus, die aus Alkohol krystallisirt dunkelgefärbte, warzige Krystalle bildet; das Chlorhydrat stellt braune, glänzende Blättchen dar.

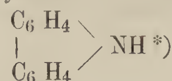
Die Mutterlaugen enthalten das mit dem Azodiphenylblau identische Indulin B, das sich von dem Indulin 3B durch seine grössere Löslichkeit in Alkohol, seine mehr rothstichige blaue Farbe und die braunrothe Farbe seiner Base unterscheidet.

Erhitzt man endlich bis auf etwa 170⁰ und erhält ungefähr 20 Stunden auf dieser Temperatur, so fällt beim Erkalten der Schmelze das Indulin 6B, $C_{36} H_{27} N_5 HCl$ in grünglänzenden Nadeln aus, die ganz unlöslich in Alkohol sind. Das Indulin 6B ist ein Phenylderivat des Indulins 3B.

Das Einwirkungsproduct von Amidoazobenzol auf Anilinchlorhydrat wurde im Jahre 1864 von der Firma Roberts, Dale & Co. in Manchester zuerst in den Handel gebracht und Indulin genannt. 1869 verkaufte R. Knosp in Stuttgart ein ähnliches aus Azobenzol und Anilinchlorhydrat erzeugtes Product unter dem gleichen Namen.

Die meisten Induline sind in Wasser unlöslich. Die freien Basen, der blau oder blauschwarz gefärbten Salze, sind in Lösung roth oder rothviolett; sie werden von concentrirter Schwefelsäure mit rein violetter bis rein blauer Farbe gelöst.

Durch gewöhnliche Oxydationsmittel werden die Induline gar nicht angegriffen; erst durch sehr kräftige Oxydationsmittel entstehen aus ihnen Chinone; Reductionsmittel verwandeln sie in Leukokörper, die sich an der Luft rasch wieder zu den Farbstoffen oxydiren. Die Indulinbasen lassen sich nicht unzersetzt destilliren, sondern zerfallen dabei in Anilin, Benzol, Diphenylamin und Carbazol



Die Induline lassen sich durch Behandlung mit gewöhnlicher Schwefelsäure und schon bei verhältnissmässig niederer Temperatur in Sulfosäuren überführen.

Hierbei entstehen zunächst Monosulfosäuren, die selbst in Wasser nur schwer löslich sind, doch leichtlösliche Alkalisalze bilden. Durch Erhitzen auf höhere Temperatur oder Anwendung von rauchender Schwefelsäure können aus dem Indulin 6 B und aus dem Induline 3 B Polysulfosäuren erhalten werden, die dann in Wasser leichter löslich sind; anders ist es mit dem Indulin B, aus dem es nicht gelingt, ein höher sulfonirtes Product darzustellen.*)

---

*) Privatmittheilungen von Dr. O. N. Witt.

Die Sulfosäuren des Indulins werden hauptsächlich in der Seiden- und Wollenfärberei verwandt, und haben hier in Folge ihrer grossen Widerstandsfähigkeit gegen den Einfluss aller in Betracht kommender Reagentien und ihre Lichtechtheit grosse Bedeutung erlangt und den Indigo, besonders in der Seidenfärberei vollständig verdrängt.

Die Anwendung der Induline in der Druckerei scheiterte lange Zeit an der absoluten Unlöslichkeit der meisten derselben in Wasser und dem deshalb erforderlichen Gebrauch von in der Praxis unmöglichen Mengen Essigsäure.

Als ein Lösungsmittel, welches während des Dämpfens vorübergehend als solches wirkt und auf diese Weise die Verbindung der Indulinbase mit der Tanninbeize der Baumwolle ermöglicht, wurde zuerst Milchsäure, später von Brandt in Cosmanos Methyl- und Aethylweinsäure angewandt. Diese letzteren zersetzen sich beim Dämpfen in Alkohol, der das Indulin löst, und in freie Weinsäure; dieselbe greift die Gewebe stark an, und ist deshalb dies Verfahren bald verlassen worden.

Neuerdings wurde von den Farbwerken, vorm. Meister, Lucius & Brüning, Lävulinsäure zum Aufdrucken des Indulins empfohlen, während die Badische Anilin- und Sodafabrik unter der Bezeichnung Acetinblau wasserlösliche Verbindungen des Indulins mit den Acetinen, den Acetylderivaten des Glycerins

$C_3 H_5 (OH)_2 (OC_2 H_3 O)$ . . . . Monoacetin
$C_3 H_5 (OH) (OC_2 H_3 O)_2$ . . . . Diacetin
$C_3 H_5 (OC_2 H_3 O)_3$ . . . . . . Triacetin

in den Handel bringt.

Ausser als Druckfarbe, werden die spirituslöslichen Induline zum Färben von Lacken und zur Tintenfabrikation vielfach angewandt.

Beim Erhitzen von Nitrobenzol mit Anilinsalzen unter Zusatz von Eisen und Salzsäure und durch Erhitzen von Para- und Ortho-Nitrophenol mit Anilinsalz entstehen neben den, auch aus Azoderivaten und Aminen erhältlichen violetten und blauen Farbstoffen auch solche, die sich von den ersteren

durch ihre mehr graustichige Nüance unterscheiden. Die auf diese Weise erhaltenen grauen Farbstoffe werden vorzugsweise Nigrosine genannt, ebenso häufig aber auch als Induline bezeichnet, denen sie auch in ihrem ganzen chemischen Verhalten vollkommen gleichen, so dass es wahrscheinlich wird, dass man es in ihnen nur mit unreinen Indulinen zu thun hat.

Gleich der der Induline ist auch die Anwendung der Nigrosine.



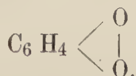
XIV. Capitel.

Anilinschwarz.

Ueberall dort, wo Oxydationsmittel auf Anilin oder Anilinsalze einwirken, entsteht entweder als Nebenproduct (s. p. 49) oder der Hauptmenge nach ein eigenthümlicher, tief blauschwarzer Körper, der in den meisten Lösungsmitteln unlöslich ist: das Anilinschwarz.

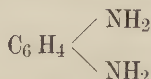
Die empirische Formel des Anilinschwarzes ist dieselbe oder ein Vielfaches von der des Azobenzols $C_{12} H_{10} N_2$. Unter den verschiedenen Formeln, die man angenommen hat, besitzt die zuerst von Nietzki aufgestellte $C_{18} H_{15} N_3$ noch die meiste Wahrscheinlichkeit; verwandelt man nämlich das Anilinschwarz durch Behandeln mit Zinnchlorür in seine Leukoverbindung, so wird ziemlich genau auf ein Molecül $C_{18} H_{15} N_3$ ein Molecül Zinnchlorür verbraucht. Mit Sicherheit ist jedoch die Moleculargrösse bisher noch nicht bestimmt worden, was seinen Grund darin hat, dass weder die Anilinschwarzbase, noch deren Salze sich umkrystallisiren lassen, und überdies die letzteren sehr unbeständig sind.

Behandelt man das Anilinschwarz mit sehr kräftigen Oxydationsmitteln wie Kaliumbichromat und Schwefelsäure, so entsteht daraus Chinon



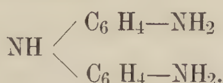
Während bei gemässigter Reduction mit Zinnchlorür oder saurem schwefligsaurem Natron nur die Leukobase des Anilinschwarz gebildet wird, entsteht bei energischer Reduction

(andauerndem Kochen mit Zinn- und Salzsäure oder Jodwasserstoffsäure und Phosphor) Paraphenylendiamin



$$C_6H_4\begin{cases}NH_2\\NH_2\end{cases}$$

und Paradiamidodiphenylamin



$$NH\begin{cases}C_6H_4-NH_2\\C_6H_4-NH_2.\end{cases}$$

Unter den zahlreichen Oxydatiosmitteln, die zur Anilinschwarz-Bildung geeignet sind und zu diesem Zwecke vorgeschlagen wurden, ist theoretisch und practisch am interessantesten die Anwendung von chlorsauren Salzen und gewissen Metallsalzen, wie Kupferchlorid und Vanadverbindungen.

Versetzt man eine salzsaure Lösung von Anilinchlorhydrat mit Kaliumchlorat und nur einer relativ geringen Menge Kupferchlorid, so tritt Oxydation zu Anilinschwarz ein. Das Kupferchlorid scheint demnach nur als Sauerstoffüberträger zu wirken, wofür denn auch die folgende Beobachtung spricht: Versetzt man nämlich eine saure Anilinlösung mit Kupferchlorid und einer zur Schwarzbildung ungenügenden Menge Kaliumchlorat, so lässt sich, wie Nietzki gefunden hat, nach vollzogener Reaction in dem Gemisch Kupferchlorür nachweisen.

Aehnlich den Kupfersalzen wirken auch die Cerverbindungen, Eisensalze etc., am wirksamsten sind jedoch die Salze des Vanadins, von denen Witz festgestellt hat, dass ein Theil Vanadin hinreicht, um mit der nöthigen Menge von Kaliumchlorat 270 000 Theile Anilin zu Schwarz zu oxydiren.

Ein steter Begleiter des Anilinschwarz bei allen seinen Darstellungsweisen ist eine eigenthümliche Base, deren Salze dunkelgrün gefärbt sind, die aber schon durch Waschen mit Wasser oder Behandeln mit Alkalien in Anilinschwarz verwandelt werden. Die Salze dieser Base, die auch als „Emeraldin“ Verwendungen gefunden haben, entstehen aus dem Anilinschwarz bei der Behandlung mit Säuren; sie verur-

sachen das „Nachgrünen“ mit Anilinschwarz gefärbter Stoffe beim Liegen in Lokalen, wo saure Dämpfe auftreten; solche können sich schon beim Brennen von schwefelwasserstoffhaltigem Leuchtgas entwickeln.

Das Nachgrünen lässt sich vermeiden, wenn die Oxydation recht energisch erfolgt, oder wenn man das erzeugte Anilinschwarz nachträglich mit schwacher Chlorkalklösung oder mit Kaliumbichromat behandelt, in welch letzterem Falle allerdings das Chromat der Anilinschwarzbase zu entstehen scheint. Man bezeichnet das durch nachträgliches Behandeln mit Kaliumbichromat erzeugte Schwarz als „Chromschwarz“.

Das Anilinschwarz wird nie in den Farbenfabriken dargestellt, sondern stets vom Färber oder Drucker direct auf der Faser erzeugt. Am häufigsten unter den zahlreichen Vorschriften und Patenten, die für das Schwarzdrucken existiren, wird das schon erwähnte Gemenge von Kaliumchlorat und Kupfersalzen angewandt. Da dies Gemisch jedoch beim Drucken die Eisentheile der Druckapparate stark angreift, so gebraucht man vortheilhafter ein Gemisch aus salzsaurem Anilin, Kaliumchlorat und Schwefelkupfer. Beim Hängen in einem feuchten auf 30⁰ geheizten Raum oxydirt sich das Schwefelkupfer allmählich zu Kupfersulfat, das mit dem gleichzeitig vorhandenen Kaliumchlorat und Anilinchlorhydrat Anilinschwarz bildet.

Ausser den Kupfersalzen finden auch Gemische von Ferri- und Ferrocyankalium, Kaliumchlorat und salzsaurem Anilin starke Verwendung, ebenso hat man seit Kurzem begonnen das Vanadin zu gebrauchen.

Das Färben mit Anilinschwarz geschieht fast nur auf fertigem Gewebe, selten auf Garn und loser Wolle; man imprägnirt dieselbe mit Manganchlorür und behandelt dann mit Kalilauge. Es scheidet sich Manganoxydul auf der Faser ab, das durch Hängen des Gewebes an der freien Luft zu Manganhyperoxyd oxydirt wird. Bringt man es jetzt in ein Bad von Anilinsalz, so bildet sich, fest haftend auf der Faser, Anilinschwarz; meist färbt man aber in einem Gemisch aus

salzsaurem Anilin und $K_2 Cr_2 O_7$ unter Zusatz von $Fe_2 (NO)_6$. Das auf diese Weise entstehende durch Säuren, speciell schweflige Säure, grün werdende Schwarz wird auch hier durch Chromsäure unvergrünlich gemacht. Die mit Anilinschwarz erzeugten Färbungen sind mit die beständigsten, die wir kennen. Luft und Licht, Seife und schwache Chlorbehandlung sind ohne Einfluss auf dasselbe und nur starke Chlorbehandlung führt es in ein Braun über.

XV. Capitel.

Anhang. — Galloflavin. — Cachou de Lavalle. — Kanarin. — Murexid.

Ausser zur Darstellung des Galleïns und Cöruleïns hat die Gallussäure neuerdings zur Bereitung eines gelben Farbstoffes Verwendung gefunden, der von der Badischen Anilin- und Sodafabrik unter dem Namen Galloflavin in den Handel gebracht wird, und welcher das Product einer interessanten Oxydationsweise der Gallussäure ist.

Versetzt man Gallussäure mit Alkali und schüttelt die alkalische Lösung bei gewöhnlicher Temperatur mit Luft, so tritt rasch Oxydation ein. Es lässt sich aber aus der tief braun gefärbten Flüssigkeit kein einheitliches Oxydationsproduct isoliren.

Anders ist es, wenn man unter Kühlung operirt. — Versetzt man 5 Theile Gallussäure mit 80 Theilen Alkohol (von 96^0 Tr.) und 100 Theilen Wasser, trägt in die auf 5^0 — 10^0 abgekühlte Lösung 17 Theile Kalilauge langsam ein und leitet durch das auf dieser Temperatur gehaltene Gemisch einen kräftigen Luftstrom, so färbt sich die Lösung olive bis grünbraun, während ein krystallinischer Niederschlag allmählich entsteht. Derselbe wird abgepresst in Wasser gelöst, die 50^0 heisse Lösung mit Salzsäure versetzt und gekocht bis sich der Farbstoff als ein Haufwerk hellgrüngelber, flimmernder Krystallblättchen abscheidet, die man mit Wasser wäscht.

Auf Thonerdebeizen erzeugt das Galloflavin grünstichig gelbe Töne, die beim Durchnehmen durch Zinnsalzlösung rein gelb werden; sehr beständig ist der Chromoxydlack. Leider sind die mit dem Galloflavin erzeugten Färbungen nichts weniger wie lichtecht.

Eine Reihe eigenthümlicher Farbstoffe wurden zuerst im Jahre 1874 von der Firma E. Croissant & L. Bretonnière in Lavalle unter der Bezeichnung „Cachou de Lavalle" in den Handel gebracht.

Diese Farbstoffe werden dadurch erhalten, dass man organische Körper der verschiedensten Abkunft, wie Sägespähne, Kleie, Stärke, Fäcalien etc. mit Natronlauge und Schwefel auf 200^0 erhitzt. Es entsteht dabei eine dunkelgefärbte, poröse Masse, die sich in Wasser leicht mit unbestimmter graugrüner bis braunschwärzlicher Farbe löst.

Das Färben mit diesen Farbstoffen geschieht in der Weise, das man den Stoff zuerst mit der Farbstofflösung imprägnirt und dann meistens durch eine Kaliumbichromatlösung nimmt, oder in die kochende Lösung eines Metallsalzes taucht, wodurch unlösliche Metalllacke gefällt werden, welche sich auf der Faser fixiren.

Die mit dem „Cachou de Lavalle" erzielten Färbungen sind nicht lebhaft, aber sehr echt, ausserdem verhalten sie sich vielen anderen Farbstoffen gegenüber als Beizen.

Dieser Eigenschaften wegen werden diese Farbstoffe noch immer für gewisse Zwecke verwandt.

Ein eigenthümlicher gelber Farbstoff, das Kanarin, wird aus Rhodansalzen am besten Rhodankalium erhalten, indem man dasselbe in saurer Lösung mit kräftigen Oxydationsmitteln behandelt, oder aber die neutrale Lösung der Elektrolyse unterwirft.

Nach der Vorschrift des Entdeckers dieses Farbstoffes H. O. Miller verfährt man in der folgenden Weise:

1 Theil Rhodankalium wird in zwei Theilen Wasser gelöst und mit $0,_1$ Theil Kaliumchlorat und 1 Theil Salzsäure versetzt, wenn die Reaction nachlässt, giebt man allmählich noch $0,_4$ Theile Kaliumchlorat und 1 Theil Salzsäure hinzu. Der erhaltene orangenfarbige Niederschlag bildet ausgewaschen das rohe Kanarin. 1 Theil desselben wird mit 1 Theil Kaliumhydrat und 20 Theilen Wasser bis zur Lösung erwärmt, filtrirt, auf 40^0 abgekühlt und durch Zugiessen von 20 Theilen Alkohol als Kaliumsalz gefällt. Letzteres giebt

beim Behandeln mit Salzsäure reines Kanarin, das nach dem Trocknen bei 100° ein rothbraunes, stark glänzendes Pulver darstellt.

Das *Kanarin* ist *Persulfocyan* $C_6 N_4 O_2 H_4 S_5$. Es ist unlöslich in Wasser, bildet aber in Wasser leicht lösliche Alkalisalze von der Zusammensetzung



$$C_6 N_4 O_2 K_2 H_2 SO_5.$$

Das Kanarin färbt die Pflanzenfaser im alkalischen Bade direct ohne Beize; die Färbungen zeichnen sich durch grosse Beständigkeit gegen Licht und Seife aus, sind aber nicht schön genug, um in der Färberei häufig angewandt zu werden.

Ein Farbstoff, welcher sich vor der Entdeckung der Theerfarben einer bedeutenden Anwendung erfreute, ist das *Murexid* $C_8 H_4 (NH_4) N_5 O_6$, das Ammoniumsalz der hypothetischen Purpursäure $C_8 H_5 N_5 O_6$.

Das *Murexid* wird durch vorsichtige Einwirkung von Salpetersäure auf Harnsäure, Eindampfen der Reactionsflüssigkeit zur Trockne und Versetzen des Rückstandes mit Ammoniak erhalten; es entsteht auch aus einer Reihe anderer Harnsäurederivate, so z. B. durch Oxydation von Uramil mit Quecksilberoxyd, durch Erhitzen von Alloxantin in Ammoniak u. s. w.

Das Murexid bildet im durchscheinenden Licht granatfarbene, im auffallenden Licht metallisch grün glänzende Krystalle, die sich in Wasser mit schön purpurrother Farbe lösen; es färbt mit Blei-, Zink- oder Quecksilbersalzen gebeizte Wolle oder Seide; die Ausgiebigkeit des Murexids ist sehr bedeutend, 1 Theil Murexid auf 1000 Theile Wasser genügt, um auch die dunkelsten Nüancen zu erzeugen.

Das Murexid kam ehemals als ein braunes Pulver, das neben dem eigentlichen Farbstoff noch braun gefärbte Nebenproducte und salpetersaures Ammoniak enthielt, unter dem Namen Purpurcarmin, *Rouge de Naples* oder auch *Murexide en pâte* in den Handel; heute ist es ohne jede Verwendung.

Alphabetisches Register.

A.

B.

C.

D.

E.

O.

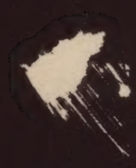
P.

R.

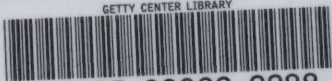
S.

T.

Gedruckt bei Julius Sittenfeld in Berlin W.




GETTY CENTER LIBRARY
3 3125 00062 2288

